Untersuchung zur Struktur von Wasser-Alkohol-Gemischen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
NÊSTOR EDGAR FLOR GARCIA
aus Quito - Ekuador

1969

Untersuchungen zur Struktur von Wasser-Alkohol-Gemischen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard - Karls - Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Nêstor Edgar Flor García

aus

Quito - Ekuador

1969

Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes

UNIV. LEIDEN BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 10.Juli 1969

Dekan: Professor Dr. A. Seilacher
1.Berichterstatter: Professor Dr. G. Kortüm
2.Berichterstatter: Professor Dr. H. Mauser

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. G. Kortüm

danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit und für die vielseitige Förderung während ihrer Durchführung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547611_0098

Inhalt

		Seite
I.	Einleitung und Problemstellung	1
	1. Die Struktur des flüssigen Wassers	1
	2. Die Struktur flüssiger Alkohole	3
	3. Eigenschaften von Wasser-Alkohol-Mischungen	4
II.	Partielle molare Volumina von Wasser-t-Butanol-Gemischen bei 30 ^{o} C.	8
	1. Dichtemessungsmethoden	8
	2. Messeinrichtungen	9
	a) Pyknometer	9
	b) Thermostat	9
	3. Chemikalien	10
	4. Messverfahren	10
	a) Herstellung der Mischungen	10
	b) Eichung der Pyknometer	11
	c) Wägung und Korrekturen	12
	5. Fehlerdiskussion	13
	a) Mittlere Fehler der Dichte	13
	b) Mittlere Fehler des Molenbruchs	13
	c) Mittlere Fehler der Molvolumina	15
	d) Mittlere Fehler der Zusatzmischungsvolumina	15
	e) Reproduzierbarkeit der Messungen	17
	6. Messergebnisse	18
	7. Auswertung der Messungen	22
	a) Partielle molare Volumina der Komponenten nach Ausgleichsrechnung	22
	b) Möglichkeit vorhandener Anomalien	28

Seite

III. Viskosität von Wasser-t-Butanol-Gemischen bei 35, 40 und 45 °C. 29

1. Messeinrichtung 29
2. Chemikalien 29
3. Messverfahren 29
4. Messgenauigkeit 30
   a) Kinematische Korrektur 30
   b) Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur 31
5. Messergebnisse 32
6. Möglichkeit vorhandener Anomalie 36

IV. Diskussion 37

V. Literaturverzeichnis 39

Untersuchungen zur Struktur von Wasser-Alkohol-Gemischen

I. Einleitung und Problemstellung

Wasser sowohl wie die Mono-Alkohole gehören zu den sog. "assoziierten" Flüssigkeiten, die sich gegenüber den "normalen" durch anomal hohen Siedepunkt, hohe innere Reibung, hohe Verdampfungswärme usw. auszeichnen. Ihre Mischungen zeigen häufig anomale physikalische Eigenschaften in Abhängigkeit von Temperatur oder Molenbruch, die bisher nicht oder nur unbefriedigend gedeutet werden können. Dass hierfür die Wasserstoffbrückenbindungen und die tetraedrische Koordinationszahl vier des Sauerstoffatoms eine entscheidende Rolle spielen, wird allgemein anerkannt, doch gehen die Ansichten über die Grösse solcher Aggregate, ihre Wechselwirkung, ihre Lebensdauer usw. recht weit auseinander, sodaß unsere Kenntnisse über die "Struktur" sowohl der reinen Komponenten wie ihrer Mischungen bisher keineswegs gesichert sind.

Zum folgenden seien die wichtigsten Beobachtungen über die Eigenschaften der reinen Flüssigkeiten und ihrer Gemische kurz referiert, auf Grund derer eigene Messungen zum Problem der Struktur solcher Mischungen unternommen wurden.

1. Die Struktur des flüssigen Wassers

Über die Struktur des flüssigen Wassers ist in den letzten Jahren mit den verschiedensten Methoden gearbeitet worden, ausserdem liegen mehrere zusammenfassende Berich-

te über diese Arbeiten vor (1) - (3). Die Bildung von vier tetraedrischen Wasserstoffbrücken durch das sp^3-hybridisierte Sauerstoff-Atom wird heute oftmals als ein kooperativer Prozess angesehen (4), d.h. die Entstehung einer H-Brücke zieht infolge der wechselseitigen Polarisation der Molekeln die Bildung weiterer H-Brücken nach sich, wodurch letzten Endes die dreidimensionalen tridymitartigen "Cluster" entstehen, die ihrerseits durch Lösung einer einzelnen H-Brücke wieder rasch zerfallen können. Ihre Lebensdauer ist ausserordentlich kurz.

Nach den zur Zeit diskutierten Modellvorstellungen besteht flüssiges Wasser aus zwei Formen: einer lockeren, durch H-Brücken stabilisierten und sehr voluminösen Cluster-Struktur und, im Gleichgewicht damit, einer zweiten sehr dichten Struktur, die keine Wasserstoffbrücken enthält (5). Es wird also bereits eine Mischung zwischen "geordneten" und "nichtgeordneten" Bezirken angenommen, was im wesentlichen durch Messungen über Ultraschallabsorption des flüssigen Wassers gestützt wird. Nach einer anderen Vorstellung (6) könnten die Hohlräume in den lockeren Clusters von einzelnen nicht - H-brückengebundenen Molekülen besetzt sein, sodass clathratähnliche Gebilde entstehen (Paulingsches Pentagonaldodekaeder-Modell (7)). Hier hätte man also ein Gleichgewicht zwischen diesen geordneten Clathraten und einzelnen Monomeren. Auch die älteren Eucken'schen Vorstellungen über Gleichgewichte zwischen oligomeren Assoziaten sind neuerdings wieder diskutiert worden (8). Das Gemeinsame in diesen Hypothesen liegt darin, dass im flüssigen Wasser temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen verschiedenen Ordnungszuständen vorliegen sollen, eine Vorstellung, die durch die anomalen Eigenschaften

des Wassers gegenüber "normalen" Flüssigkeiten gestützt wird, ohne dass diese Ordnungszustände bisher eindeutig bekannt sind.

In neueren (und zum Teil auch schon in früheren) Arbeiten (9) (10) findet man eine Reihe von qualitativen Hinweisen darauf, dass solche temperaturabhängigen Gleichgewichte zwischen verschiedenen Ordnungszuständen des Wassers sich auch in manchen physikalischen Eigenschaften des Wassers als Funktion der Temperatur bemerkbar machen. Einige dieser sog. "Anomalien" seien kurz erwähnt.

Aus der Dichte des Wassers im Temperaturbereich von 5 bis 41° C nach Messungen von Chapuis in Temperaturintervallen $\Delta t \equiv 1^{\circ}$ C fanden Lavergne und Drost (11), dass die $\sqrt{\Delta V}$-t-Diagramme keine kontinuierliche Kurve, sondern drei gegeneinander abgesetzte parabelähnliche Segmente ergeben.

Die Wärmeleitfähigkeit von Wasser (12) im Bereich von 10 bis 40° C, gemessen in t-Intervallen von 2,5° C, zeigt bei 15° C und 30° C einen anomalen Verlauf mit zwei Wendepunkten. Ähnliche Anomalien sind in der Temperaturabhängigkeit der Grenzflächen-Enthalpie und -Entropie von Wasser-Luft (13) und im Brechungsindex (14) in Abhängigkeit von der Temperatur gefunden worden, wobei sie in der Regel in der Nähe von 15°C und 30°C beobachtet werden.

2. Die Struktur flüssiger Alkohole

In flüssigen Mono-Alkoholen findet man keine dreidimensionalen Cluster, da die OH-Gruppe nur einmal als Protonen-Donor und gleichzeitig als Protonen-Acceptor wirksam ist. Ferner verhindern die Alkylreste die Entstehung grösserer Ordnungsbereiche. Statt dessen liegen Assozia-

tionsgleichgewichte zwischen Ketten verschiedener Länge vor, die ebenfalls auf H-Brücken-Wechselwirkung zurückzuführen sind. Dabei scheint das Tetramere besonders stabil zu sein. Dass nicht drei, sondern nur zwei H-Brücken gebildet werden und damit eine dreidimensionale Assoziation (wie im Wasser) verhindert wird, kann man wieder einer kooperativen Natur der H-Brückenbindung zuschreiben, indem jedes Molekül stets nur gleichzeitig als Donor und Acceptor wirksam sein kann. Auch die kettenförmigen Assoziate haben eine sehr kurze Lebensdauer, d.h. es liegen Gleichgewichte zwischen Assoziaten verschiedener Länge vor. Auch cyclische Polymere sind angenommen worden. Diese Vorstellung wäre konsistent mit den normalen Schmelzwärmen und Schmelzpunkten der Alkohole, die ein Aufbrechen von H-Brücken unwahrscheinlich machen, im Vergleich zu den anomal hohen Verdampfungswärmen und Siedepunkten, die nur durch das Aufbrechen der H-Brücken verständlich sind. Trotz der auf H-Brücken beruhenden Assoziation von Wasser einerseits und Alkoholen andererseits sind die entstehenden "Strukturen" dieser Flüssigkeiten sehr verschieden, was für die Struktur ihrer Gemische von grossem Einfluss sein muss.

3. Eigenschaften von Wasser-Alkohol-Mischungen

Über die "Struktur" von Wasser-Alkohol-Gemischen ist vor kurzem zusammenfassend berichtet worden (15), sodass hier nur einzelne charakteristische Beobachtungen erwähnt werden sollen.

In Abb. 1 sind als Beispiel die thermodynamischen Zusatzmischungseffekte pro Mol Mischung $\Delta\bar{G}^{E}$, $\Delta\bar{H}^{E}$ und $T\Delta\bar{S}^{E}$ von Wasser-Äthanol-Gemischen bei 25°C wiedergegeben.

Auffallend sind bei exothermen Mischungswärmen die ungewöhnlich grossen negativen Zusatzmischungsentropien, die bewirken, dass trotzdem positive Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz auftreten. Sie weisen darauf hin, dass bei der Mischung der Komponenten der Ordnungszustand der Flüssigkeit anwächst, obwohl zweifellos die Cluster-Struktur des Wassers teilweise aufgelöst wird, besonders bei höheren Äthanolkonzentrationen. Man muss daraus schliessen, dass statt der Cluster-Struktur eine starke H-Brücken-Wechselwirkung zwischen Wasser- und Alkoholmolekülen auftritt. Die thermodynamischen Zusatzmischungseffekte des Systems Wasser-t-Butanol in Abb. 2 zeigen, dass $\Delta\bar{G}^E$ und $T\Delta\bar{S}^E$ sich nur geringfügig von denen des Systems Wasser-Äthanol unterscheiden (das Minimum der $T\Delta\bar{S}^E$-Kurve liegt bei etwas niedrigerer Alkoholkonzentration), dass aber die $\Delta\bar{H}^E$ - x - Kurve sich erheblich geändert hat: im Bereich hoher Butanolkonzentration ist $\Delta\bar{H}^E$ endotherm geworden, was darauf hindeutet, dass hier noch eine stärkere Auflösung der Cluster-Struktur des Wassers stattgefunden hat, die nicht vollständig durch entstehende H-Brücken zwischen den beiden Komponenten überkompensiert wird. Die für die H-Brücken-Bindung verfügbare Konzentration an Protonen in (Mol/l) beträgt z.B. in:

Wasser	Wasser-Äth. $x_{Al.} = 0,8$	Wasser-t-But. $x_{Al.} = 0,8$	Äthanol	t-But.
110	24	15	17	13

Man kann aus diesen Beobachtungen schliessen, dass jedenfalls in alkoholreichen Mischungen die Depolymerisation der Wasser-Cluster einerseits und die starke H-Brücken-Wechselwirkung zwischen Wasser- und Alkoholmolekülen andererseits die Struktur dieser Mischungen

massgebend beeinflussen.

In wasserreichen Mischungen dagegen wird anscheinend die Cluster-Struktur des reinen Wassers nur wenig gestört, was daraus hervorgeht, dass hier die maximalen exothermen Mischungswärmen auftreten und dass diese offenbar auch von sterischen Effekten abhängen, wie Abb. 3 erkennen lässt: Während in alkoholreichen Mischungen $\Delta\bar{H}^E$ regelmässig von Methanol zu t-Butanol positiver wird, gibt es in wasserreichen Mischungen Überschneidungen der $\Delta\bar{H}^E$ - x - Kurven, die darauf hindeuten, dass hier für die Struktur der Mischungen noch ein weiterer Effekt von Bedeutung ist, der von den sterischen Eigenschaften der anderen Komponente abhängt.

Die ebenfalls in wasserreichen Mischungen auftretenden hohen negativen Zusatzmischungsentropien $T\bar{S}^E$ werden nach neueren Anschauungen damit gedeutet, dass die Alkylgruppen die Clusterstruktur des Wassers sogar stabilisieren können, indem sie Hohlräume der lockeren Struktur besetzen (16) (17) und somit die Ordnung des Systems erhöhen. Auch andere polare Molekeln wie Aceton oder Amine (18) können anscheinend clathratähnliche Hydrate bilden und damit die Struktur des Wassers beeinflussen, indem sie die Cluster stabilisieren.

Diese Vorstellungen werden nun dadurch gestützt, dass derartige "Überstrukturen" sich nach neueren Beobachtungen auch in anderen physikalischen Eigenschaften von Wasser-Alkohol-Mischungen in Abhängigkeit von Temperatur oder Molenbruch bemerkbar zu machen scheinen. Hierher gehört der komplizierte Verlauf des partiellen Molvolumens von Äthanol in wasserreichen Mischungen (19).

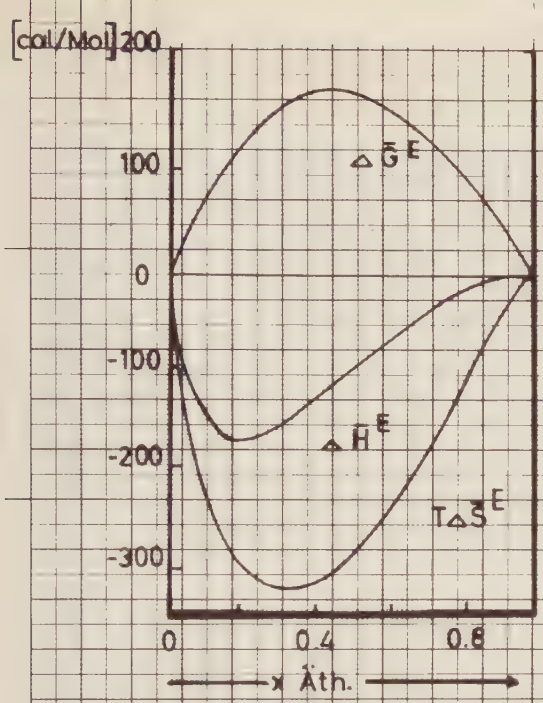


Abb 1.
Thermodynamische Zusatzmischungseffekte pro mol Mischung von Wasser - Äthanol-Gemischen bei 25°C.

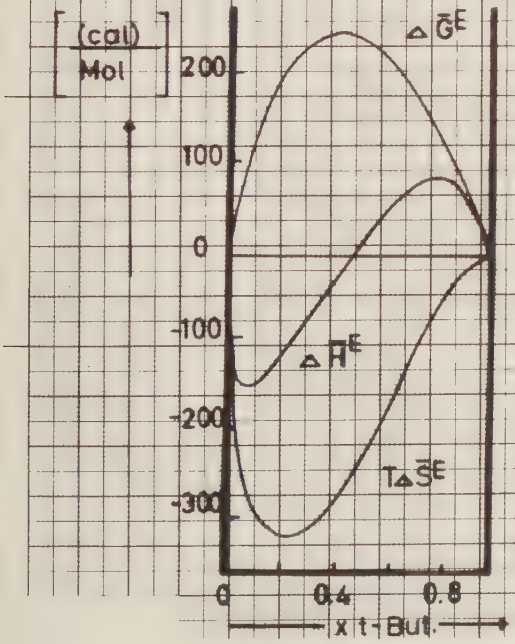


Abb.2. Thermodynamische Zusatzmischungseffekte pro mol Mischung von Wasser - t-Butanol-Gemischen bei 25°C.

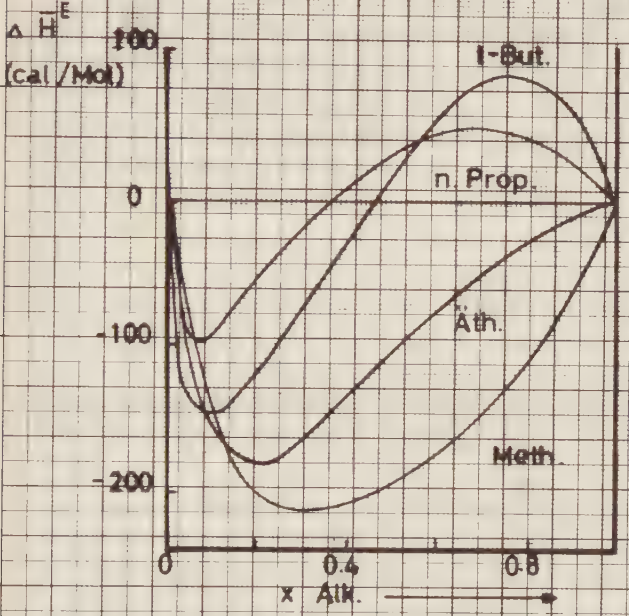


Abb. 3. Mittlere molare Zusatzmischungsenthalpien pro mol Mischung von Wasser-Methanol-, Wasser-Äthanol-, Wasser-n-Propanol-, und Wasser-t-Butanol-Gemischen bei 25 °C.

Mehrfach untersucht wurden in neuerer Zeit physikalische Eigenschaften des Systems Wasser-t-Butanol im wasserreichen Gebiet. t-Butanol eignet sich vermutlich für derartige Untersuchungen besonders gut, weil es im Gegensatz zu seinen Isomeren n-Butanol, i-Butanol und s-Butanol bei Zimmertemperatur mit Wasser eine vollständige Mischungsreihe bildet (azeotrope Mischung bei $x_{t\text{-But.}} = 0{,}625$ bei $25^{\circ}C$ (20).). Z.B. berichtet Blandamer (21) über ein auffallendes Maximum der Ultraschall-Absorption bei $x_{t\text{-But.}} = 0{,}1$ und 25° C. Burgess (22) findet im Molenbruchbereich $0{,}04 < x_{t\text{-But.}} < 0{,}10$ einen steilen Anstieg der Löslichkeit eines Fe^{II}-Phenantrolin-Komplexes.

Wenn tatsächlich diese anomale Abhängigkeit der Eigenschaften wässriger Mischungssysteme von der Konzentration vorhanden ist, die von verschiedenen Ordnungszuständen und Depolymerisationserscheinungen hervorgerufen wird, sollten auch "anomale" Änderungen der Molvolumina und der Viskosität vorkommen.

Die Sicherstellung solcher Anomalien verlangt Messungen bei sehr kleinen Konzentrationsabständen und äusserste Genauigkeit der Messungen, d.h. eine sorgfältige Fehlerdiskussion bei der Auswertung.

Im folgenden werden einige Untersuchungsergebnisse an Wasser-t-Butanol-Gemischen beschrieben, die unter solchen Kriterien gewonnen wurden.

II. Partielle molare Volumina von Wasser-t-Butanol-Gemischen bei 30 °C.

1. Dichtemessungsmethoden

Die Ermittlung der mittleren Molvolumina von binären Mischungen in Abhängigkeit von Molenbruch (woraus dann sowohl die Zusatzvolumina für die Mischung als auch die partiellen Molvolumina der Komponenten erhältlich sind), setzt die Kenntnis der Dichte der Mischungen als Funktion des Molenbruchs voraus. In einer binären Mischung ist das mittlere Molvolumen gegeben durch:

$$\bar{V} = \frac{V}{n_1 + n_2}$$

V wird aus Dichtemessungen ermittelt.

Eine der ältesten Methoden zur Dichtebestimmung verwendet das Pyknometer.

In den letzten Jahren sind neue Methoden für die Untersuchung der Volumina flüssiger Mischungssysteme entwickelt worden, z.B. aus der Dichtebestimmung an Hand der Eigenfrequenz eines Biegeschwingers (23). Bei dieser Messmethode nützt man die Tatsache aus, dass in schwingenden Systemen die Frequenz durch die Masse des Schwingers bestimmt wird. In einem geeichten System dieser Art (das z.B. elektromagnetisch angeregt wird) ersetzt man die bekannte schwingende Masse durch die Probe und kann dann aus der Verschiebung der Eigenfrequenz die Masse der Probe bestimmen. Da jedoch durch den Schwingungsvorgang der Probe Energie zugeführt wird, ändert sich deren Temperatur. Das begrenzt die Genauigkeit dieser Methode.

Mit einem Dilatometer kann das Zusatzmischungsvolumen direkt als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung gemessen werden.

Eine kritische Durchsicht der in den letzten Jahren in der Literatur beschriebenen Dilatometer ergab: In dem von W. A. Duncan (24) benutzten Gerät lässt sich die Mischung schlecht homogenisieren. Und in dem von Desmyter und van der Waals gebauten Dilatometer (weiterentwickelt von Mc Lure (25)) erfolgt die Konzentrationsbestimmung über eine Volumenmessung, die sich mit ihrem Fehler auf die Genauigkeit der Methode auswirken muss.

2. Messeinrichtungen

a) Pyknometer

Obwohl das Dilatometer einen grossen Vorteil besitzt, nämlich den, dass man das Messgut unmittelbar im Inneren des Messgefässes vorbereiten kann, wurde das geschlossene Pyknometer gewählt. Die damit erreichbare Messgenauigkeit ist befriedigend, wenn, wie in unserem Fall, das Volumen des Pyknometers etwa 30 cm^3 beträgt und die Abstände zwischen den Skalenteilen der Kapillare genügend gross sind. Da sie in unserem Falle etwa 0,01 cm^3 betragen, kann man mit einer Genauigkeit von 0,001 cm^3 ablesen.

b) Thermostat

Das Pyknometer befand sich zur Konstanthaltung der Temperatur in einem Thermostaten und die Pyknometerskala konnte abgelesen werden, ohne dass das Pyknometer aus der Thermostatenflüssigkeit herausgenommen werden musste.

Ein Eichthermometer mit einer Skalenteilung von 0,01 °C wurde im Inneren des Thermostaten angebracht. Es zeigte maximale Temperaturschwankungen von ± 0,01 °C an.

3. Chemikalien

Wasser Es wurde Leitfähigkeitswasser verwendet, das aus normalem destillierten Wasser durch Bidestillation unter Stickstoff gewonnen wurde. Seine spezifische Leitfähigkeit liegt in der Grössenordnung von $10^{-7}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$.

Tertiär-Butyl-Alkohol Dieser wurde von der Fa. Merck (Nr. 9629) bezogen mit einem Reinheitsgrad zur Analyse und einem Wassergehalt niedriger als 0,1 % (Karl-Fischer-Titration).

4. Messverfahren

a) Herstellung der Mischungen

Unter dem mit $CaCl_2$ getrockneten Stickstoff und bei 25 °C (im thermostatisierten Zimmer) bleibt das t-Butanol flüssig. Die benötigten Mengen Alkohol werden unter Stickstoffüberdruck entnommen und in den leer gewogenen Mischungskolben gegeben. Die Rückwägung unter Berücksichtigung der Auftriebskorrektur ergibt die korrigierte Menge dieser Komponente.

Mittels einer graduierten Pipette, die Fraktionen von 0,1 cm^3 abzulesen erlaubt, gibt man dem t-Butanol das gewünschte Volumen Wasser zu. Nach der Homogenisierung der Mischung wiegt man erneut und erhält die zugegebene Menge Wasser. Bei der Berechnung des Auftriebskorrekturfaktors wird von der Dichte der Mischung für die nähe-

rungsweise bekannte Konzentration ausgegangen.

b) Eichung der Pyknometer

Zur Eichung der Pyknometer bei 30 °C wurden verschiedene Menge entgasten Wassers unter Berücksichtigung der Auftriebskorrektur eingewogen. Nach der Thermostatisierung wurden die Messkapillaren abgelesen.

Aus der Dichte des reinen Wassers bei 30 °C von 0,99567 gr/cm^3 (26) wurden die Volumina für verschiedene Füllhöhen der Kapillaren berechnet.

Aus den Ablesungen an den Kapillaren und den dazu berechneten Volumina (I) erhält man das dem Abstand zweier Skalenteile entsprechende Volumen und durch Extrapolation dieser Werte die Volumina (II) der Pyknometer bis zum ersten Teilstrich der Kapillaren (Tab. 1).

Tabelle 1. Eichung der Volumina der Pyknometer bei 30 °C

	Füllhöhe (SKT)	V (cc) (I)	V (cc) (II)
Pyknometer 1.	0,304	37,3867	37,2898
	0,230	37,4654	37,2902
	0,158	37,5496	37,2903
	0,075	37,6260	37,2912
Pyknometer 2.	0,301	38,4021	38,4031
	0,202	38,4959	38,3991
	0,160	38,5366	38,3994
	0,0925	38,6062	38,4028
	0,072	38,6260	38,4026

Mittelwerte	ΔV (cm^3) je SKT	V (cm^3) bis z.unteren SKT	Mittlere Fehler in V.
Pyknometer 1.	0,0103	37,2904	±0,002 %
Pyknometer 2.	0,0098	38,4016	±0,004 %

c) Wägung und Korrekturen

Bei der Bereitung der Mischungen im Mischungskolben und für die Bestimmung der Menge des Messgutes im Pyknometer mussten Wägungen vorgenommen werden.

Das Gewicht der Probe erhält man jeweils als Differenz zweier Wägungen: der Wägung des Gefässes ohne Probe (G_1) und der Wägung des Gefässes mit der Probe (G_2). Um das wahre Gewicht der Probe zu erhalten, muss also der Auftrieb der Probe berücksichtigt werden (27).
Der Auftriebskorrekturfaktor ist:

$$a_K = \frac{1 - \rho_L/\rho_m}{1 - \rho_L/\rho_p}$$

Dabei bedeuten: ρ_L = Dichte der Luft.

ρ_m = Dichte der Gewichte.

ρ_p = Dichte der Probe.

Damit ergibt sich das wahre Gewicht der Probe zu:

$$\Delta G = a_K \, (G_2 - G_1)$$

Der Einfluss von Änderungen der Temperatur, der Feuchtigkeit und des Luftdruckes auf die Auftriebskorrektur wurde von Lüpke (28) untersucht. Nach diesen Untersuchungen kann abgeschätzt werden, dass im thermostatisierten Wägezimmer die Dichteänderung der Luft kleiner als 1 Prozent ist und sich daher nicht auf die Genauigkeit der Messungen auswirkt.

Es ist jedoch sehr darauf zu achten, erst dann mit der Wägung zu beginnen, wenn alle Geräte und Proben die Temperatur des Wägezimmers aufweisen.

Für die Auftriebskorrektur wurden die folgenden Dichtewerte bei 25 °C benutzt: 8,4 gr/cm^3 für die Gewichte und 0,781 gr/cm^3 für das reine t-Butanol, während die Werte für die Mischungen durch graphische Extrapolation aus den in der Literatur gefundenen Dichten (Abb. 4) gewonnen wurden.

5. Fehlerdiskussion

a) Mittlere Fehler der Dichte

Obwohl die Ablesegenauigkeit der Kapillare der Pyknometer ± 0,001 cm^3 ist, wird in der folgenden Fehlerbetrachtung eine Ablesegenauigkeit von ± 0,002 cm^3 angenommen.

Das gesamte Volumen der Pyknometer liegt in der Grössenordnung von 38 cm^3, d.h. der prozentuale relative Fehler beträgt:

$$\frac{dV}{V} \cdot 100 = \frac{0{,}002 \cdot 100}{38} < 0{,}006\ (\%)$$

Da das Gewicht der in das Pyknometer eingewogenen Flüssigkeit etwa 30 gr. ist und die benutzte Waage eine Genauigkeit von ± 0,0002 gr. aufweist, ist der daraus resultierende Fehler eine Zehnerpotenz kleiner als der Fehler im Volumen. Der Fehler der Dichte ist also durch den Fehler des Volumens gegeben.

Die maximalen Abweichungen der Dichtewerte sind also:

$$\frac{d\rho}{\rho} \cdot 100 = \pm \frac{0{,}006}{\rho}\ (\%)$$

b) Mittlere Fehler des Molenbruchs

Der Molenbruch einer Komponente einer binären Mischung ist definiert als:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

Da die Molzahl n_i das Verhältnis von eingewogener Menge G_i zum Molgewicht angibt, berechnet sich der entsprechende Fehler zu:

$$\frac{dn_1}{n_1} = \frac{dG_1}{G_1}$$

Die Mischungen wurden auf ± 0,00002 gr. genau abgewogen. Damit wird der Fehler im Konzentrationsbereich $G_1/G_2 \cong 1$ für eine Gesamtmenge der Mischung von etwa 60 gr.:

$$\frac{2.\ 10^{-5}\ .\ 10^{2}}{30} < 0{,}0001\ \%$$

Der Fehler in den Konzentrationsbereichen $G_1 \neq G_2$ ist durch den Fehler der Komponente gegeben, deren Menge in der Mischung die kleinere ist. Im Konzentrationsbereich $0{,}05 < x_{t\text{-But.}} < 0{,}6$ ist die kleinste eingewogene Menge einer Komponente etwa 10 gr., was einen Fehler von

$$\frac{2.\ 10^{-5}\ .\ 10^{2}}{10} = 0{,}0002\ \%$$

bedeutet. In diesem Konzentrationsbereich ist also der Fehler der Molzahl viel kleiner als der Fehler der Dichte.

In den Konzentrationsbereichen $0 < x_{t\text{-But.}} < 0{,}05$ und $0{,}6 < x_{t\text{-But.}} < 1$ ist die eingewogene Menge einer der Komponenten sehr klein und der Fehler wird entsprechend grösser. So gilt für $x_{t\text{-But.}} = 0{,}015$, $G \cong 3$ gr. und

$$\frac{dG}{G}\ .\ 100 = \frac{2.10^{-5}\ .\ 100}{3} = 0{,}0006\ \%.$$

Mit den relativen Fehlern der Einwaage lassen sich die relativen Fehler des Molenbruchs berechnen, die auch im Konzentrationsbereich $x_{t\text{-But.}} = 0{,}05$ bis $x_{t\text{-But.}} = 0{,}6$ im Vergleich zum Fehler der Dichte vernachlässigt werden können.

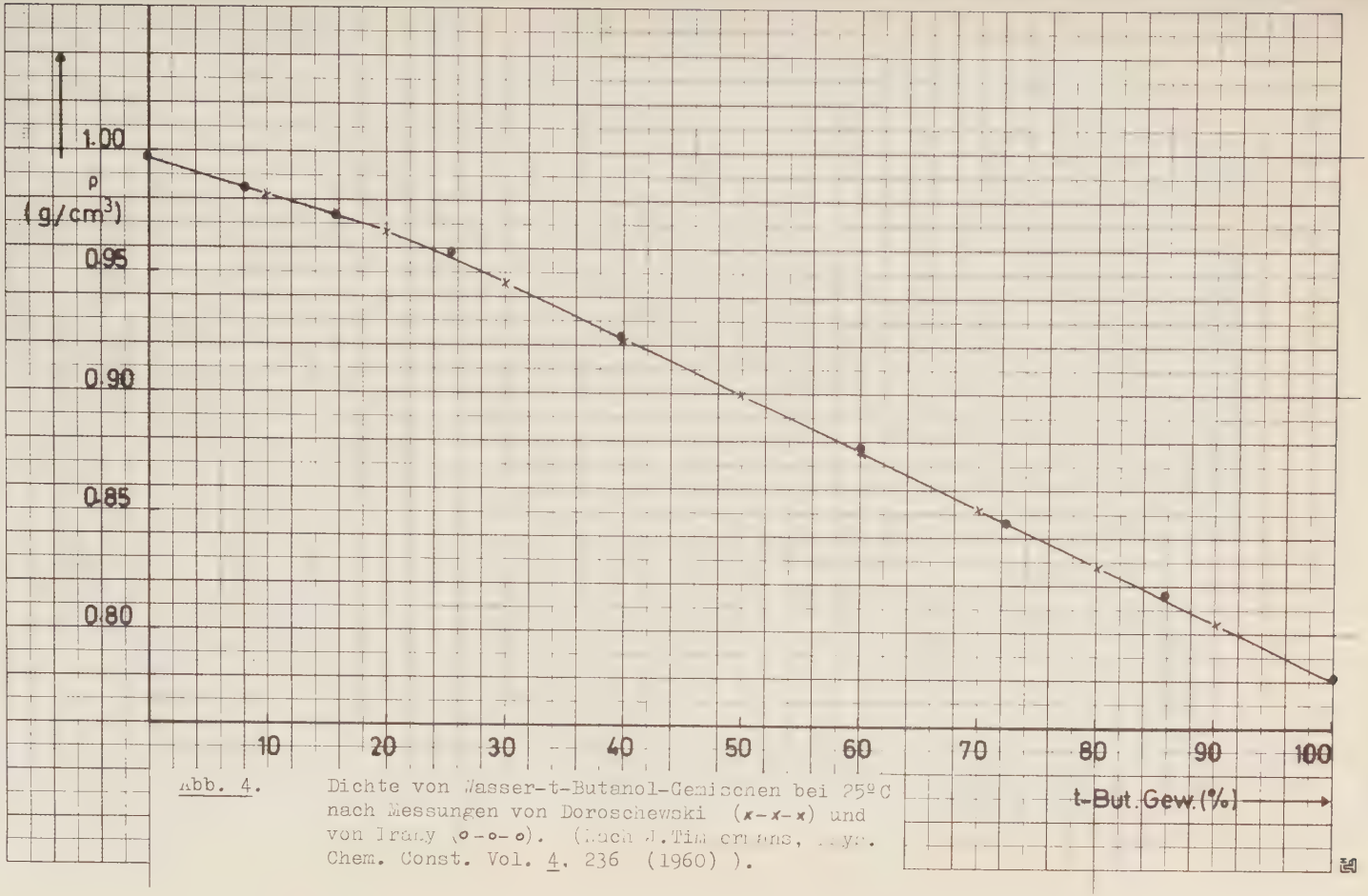


Abb. 4. Dichte von Wasser-t-Butanol-Gemischen bei 25°C nach Messungen von Doroschewski (x–x–x) und von Irany (o–o–o). (Nach J. Timmermans, Physic. Chem. Const. Vol. 4, 236 (1960)).

c) Mittlere Fehler der Molvolumina

Da

$$\bar{V} = \frac{1}{\rho(n_1 + n_2)} = \frac{x_1(M_1-M_2) + M_2}{\rho}$$

und der Fehler in x viel kleiner als in ρ ist, folgt:

$$\frac{d \ln \bar{V}}{d\rho} = \frac{1}{\bar{V}} \cdot \frac{x_1(M_1-M_2) + M_2}{\rho^2}$$

Setzt man den Ausdruck für $\bar{V}$ ein, so erhält man:

$$d \ln \bar{V} = \frac{d\rho}{\rho} = \frac{d\bar{V}}{\bar{V}}$$

d.h. der Fehler in V ist derselbe wie in ρ .

d) Mittlere Fehler der Zusatzmischungsvolumina

Das Zusatzmischungsvolumen ist definiert als die Differenz zwischen dem mittleren Mol-Volumen und dem Molvolumen einer idealen Mischung gleicher Zusammensetzung:

$$\Delta\bar{V}^E = \frac{x_1(M_1-M_2) + M_2}{\rho} - \left[x_1(V_1^o - V_2^o) + V_2^o\right] \equiv A$$

(Wobei V_i^o das Molvolumen der reinen Komponente darstellt).

Der relative Fehler dieser Grösse A ist gegeben durch:

$$\frac{d \ln A}{d\rho} = -\frac{1}{A} \cdot \frac{x_1(M_1-M_2) + M_2}{\rho^2}$$

$$d \ln A = \frac{x_1(M_1-M_2) + M_2}{\rho\left[x_1(V_1^o - V_2^o) + V_2^o\right] - \left[x_1(M_1-M_2)+M_2\right]} \cdot \frac{d\rho}{\rho} = \frac{dA}{A}$$

Für verschiedene Konzentrationen und die entsprechenden Dichten wurde dieser Fehler berechnet und die Werte in Tabelle 2 zusammengestellt, während Abb. 5 seine Abhängigkeit als Funktion der Konzentration darstellt.

Tabelle 2. Relativer Fehler von $\Delta \bar{V}^E$.

$x_{t\text{-But.}}$	ρ	$\frac{d\rho \ 10^{-4}(\%)}{\rho}$	Faktor*	$\frac{d(\Delta \bar{V}^E)\%}{\Delta \bar{V}^E}$
0,0165	0,985	61	133	0,81
0,0517	0,967	62	46	0,29
0,1003	0,938	64	38	0,24
0,1510	0,913	66	37	0,24
0,2097	0,889	67	39	0,26
0,3247	0,855	70	47	0,33
0,4010	0,838	72	59	0,42
0,5009	0,822	73	69	0,50
0,6073	0,808	74	93	0,69
0,7093	0,797	75	128	0,96
0,7942	0,789	76	210	1,60
0,8884	0,782	77	438	3,37
0,9660	0,777	77	1474	11,35

* $$\frac{x_i\ (56{,}104) + 18{,}016}{\rho\left[x_1(77{,}504) + 18{,}094\right] - \left[x_i(56{,}104) + 18{,}016\right]}$$

Da bei der Dichtemessung die Temperatur auf ± 0,01 °C konstant gehalten wurde (s.o.), ist von Interesse, wie gross die Dichteänderung sein kann, die durch eine solche Temperaturschwankung hervorgerufen wird: Die Dichte des Wassers ändert sich in der Nähe von 30 °C um 0,0004 gr/cm^3 pro Grad (26), die dest-Butanols um 0,0008 gr/cm^3 pro Grad (Tab. 3). Daher lässt sich eine Dichteänderung von etwa 8.10^{-6} gr/cm^3 für eine Temperaturänderung von 0,01 °C abschätzen.

Dies ergibt einen relativen Fehler, der im Vergleich zum Ablesefehler am Pyknometer vernachlässigbar ist.

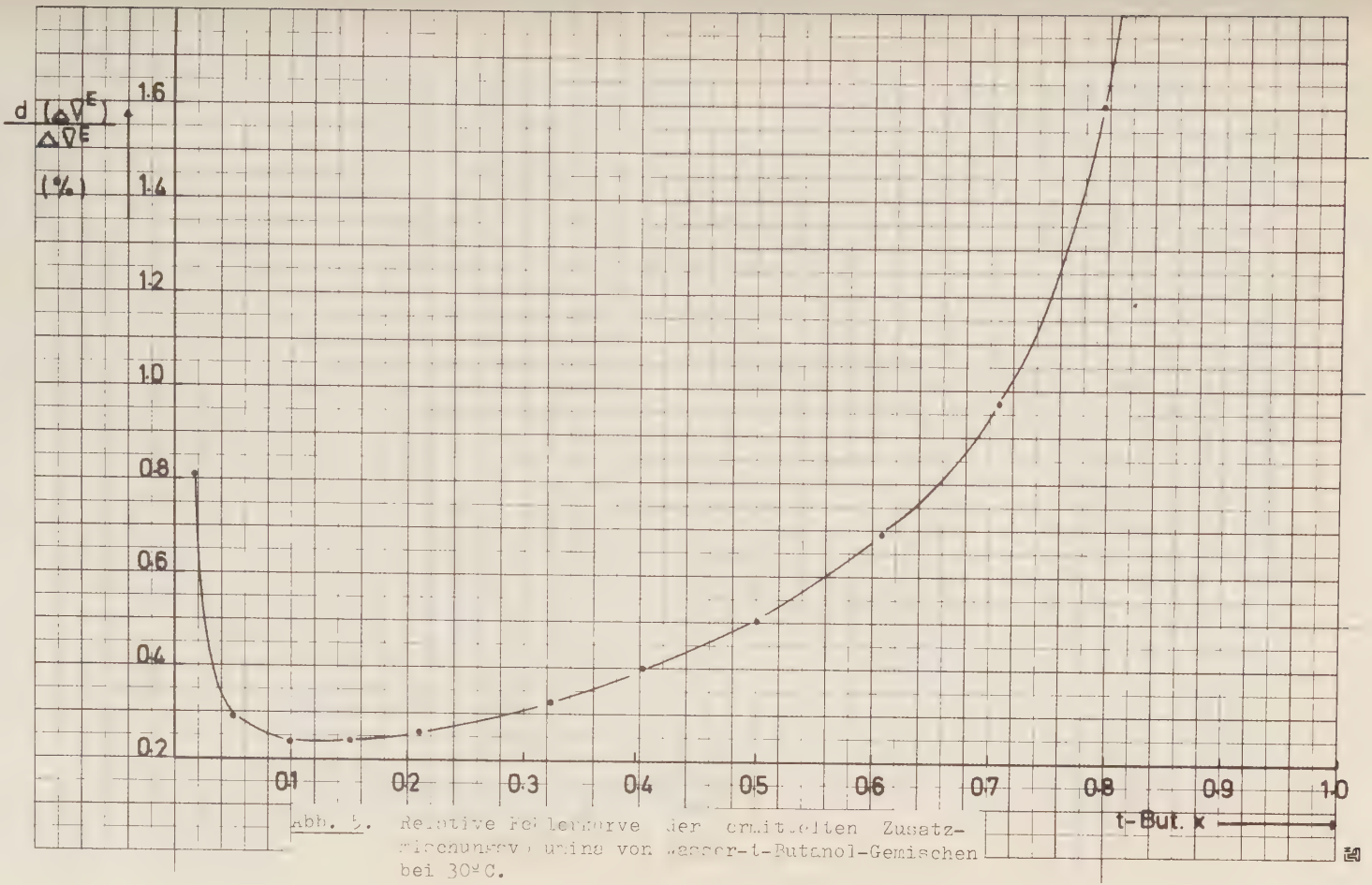


Abb. 5. Relative Fehlerkurve der ermittelten Zusatzmischungsvolumina von Wasser-t-Butanol-Gemischen bei 30°C.

e) Reproduzierbarkeit der Messungen

Die Streuungen der Dichtewerte, die wegen der Eichung der Pyknometer, des Verfahrens seiner Trocknung (im Vakuum), der Ablesegenauigkeit der Kapillaren und der Einwägung der Lösung auftreten, wurden durch Messungen derselben Gemische in den beiden Pyknometern bei 30 °C nachgeprüft. Die gefundenen Werte sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

$x_{t\text{-But.}}$	ρ (gr/cm^3) (1. Pyknometer)	ρ (gr/cm^3) (2. Pyknometer)
0,62287	0,80631	0,80635
0,61717	0,80703	0,80702
0,59798	0,80927	0,80932

Die Abweichungen der Dichte liegen innerhalb der berechneten Fehlergrenze.

Eine weitere Untersuchung der Streuung der Messwerte wurde so vorgenommen, dass im selben Pyknometer (das auch für 35 °C geeicht war) bei 30 °C und 35 °C mit verschiedenen Mengen von reinem t-Butanol die Dichte ermittelt wurde. Die gewonnen Werte, die in Tab. 3a wiedergegeben sind, zeigen, dass die Streuungen wiederum innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Tabelle 3a.

ρ (gr/cm^3)	
30 °C	35 °C
0,77491	0,77024
0,77494	0,77029

6. Messergebnisse

Die für den ganzen Mischungsbereich durchgeführten Dichtemessungen wurden in besonders kleinen Molenbruch-Schritten in der Nähe von $x_{t\text{-But.}} = 0{,}1$ und $x_{t\text{-But.}} = 0{,}5$ vorgenommen. Die gewonnenen Messwerte sind in Tab. 4 wiedergegeben. Ebenfalls enthält Tab. 4 die berechneten mittleren Molvolumina. Für ihre Berechnung wurde die Gleichung für das mittlere Molvolumen folgendermassen umgeformt:

Für 1 gr. der Probe gilt:

$$n_1 M_1 + n_2 M_2 = 1$$

sodass

$$\bar{V} = \frac{1}{\rho(n_1 + n_2)} = \frac{n_1 M_1}{\rho(n_1 + n_2)} + \frac{n_2 M_2}{\rho(n_1 + n_2)}$$

oder

$$\bar{V} = \frac{1}{\rho} \cdot (x_1 M_1 + x_2 M_2)$$

oder

$$\bar{V} = \frac{1}{\rho} \cdot \left[x_1 (M_1 - M_2) + M_2 \right]$$

(Wobei M_1 das Molekulargewicht des t-Butanols und M_2 das Molekulargewicht des Wassers bedeuten).

Das Zusatzmischungsvolumen eines Gemisches ist:

$$\Delta\bar{V}^E = \bar{V} - (x_1 V_i^o + x_2 V_2^o)$$

da:

$$x_1 + x_2 = 1$$

gilt:

$$\Delta\bar{V}^E = \bar{V} - \left[x_1 (V_1^o - V_2^o) + V_2^o \right]$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte sind auch in Tab. 4 eingetragen.

Tabelle 4. Dichte-Werte und die daraus ermittelten mittleren Molvolumina und Zusatzmischungsvolumina von Wasser- t-Butanol - Gemischen bei 30 °C

$x_{t\text{-But.}}$ (%)	ρ (g/cm^3)	$\bar{V}$ (cm^3)	$\Delta\bar{V}^E$ (cm^3)
$1{,}653_4$	0,98491	19,234	0,141
$2{,}992_0$	0,97841	20,130	0,283
$3{,}290_4$	0,97666	20,337	0,307
$4{,}102_7$	0,97287	20,885	0,389
$4{,}918_2$	0,96835	21,454	0,452
$5{,}169_3$	$0{,}96715_5$	21,626	0,474
$6{,}063_1$	0,96175	22,270	0,523
$6{,}325_3$	0,96019	22,459	0,537
$6{,}554_1$	0,95866	22,628	0,546
$7{,}067_4$	0,95563	23,002	0,570
$7{,}440_9$	0,95350	23,273	0,588
$7{,}549_7$	0,95260	23,359	0,586
$8{,}048_4$	0,94972	23,724	0,608
$8{,}312_7$	0,94812	23,921	0,620
$8{,}626_3$	0,94620	24,156	0,624
$8{,}921_6$	0,94454	24,373	0,636
$9{,}018_0$	0,94398	24,444	0,639
$9{,}068_9$	0,94369	24,483	0,640
$9{,}533_7$	0,94092	24,832	0,651
$9{,}823_5$	0,93936	25,046	0,662
10,008	0,93835	24,184	0,667
10,027	0,93814	25,201	0,664
10,487	0,93561	25,545	0,677
10,566	0,93523	25,602	0,681
10,898	0,93343	25,851	0,689

$x_{t\text{-But.}}$ (%)	ρ (g/cm^3)	$\bar{V}$ (cm^3)	$\Delta\bar{V}^E$ (cm^3)
11,113	0,93227	26,013	0,694
11,195	0,93216	26,065	0,706
11,454	0,93053	26,267	0,704
11,571	0,92985	26,357	0,705
11,934	0,92810	26,625	0,718
12,173	0,92682	26,808	0,721
13,081	0,92217	27,495	0,737
13,553	0,91998	27,848	0,750
14,089	0,91734	28,256	0,757
14,356	0,91609	28,458	0,762
15,060	0,91292	28,989	0,777
15,079	0,91296	29,000	0,781
15,100	0,91278	29,019	0,778
16,696	0,90557	30,238	0,796
19,013	0,89634	32,000	0,830
19,052	0,89621	32,029	0,831
21,652	0,88686	34,012	0,863
24,636	0,87715	36,304	0,884
28,208	0,86668	39,048	0,909
30,161	0,86148	40,556	0,914
34,057	0,85198	43,572	0,918
36,495	0,84661	45,465	0,914
42,344	0,83512	50,020	0,892
43,608	0,83292	51,004	0,888
45,839	0,82906	52,751	0,870

$x_{t\text{-But.}}$	ρ (g/cm^3)	$\bar{V}$ (cm^3)	$\Delta\bar{V}^E$ (cm^3)
46,495	0,82794	53,266	0,863
49,217	0,82365	55,398	0,841
49,230	0,82370	55,404	0,845
49,622	0,82306	55,714	0,839
50,450	0,82180	56,364	0,831
50,824	0,82124	56,658	0,827
50,981	0,82101	56,781	0,825
51,216	0,82065	56,967	0,821
51,375	0,82045	57,089	0,823
51,448	0,82030	57,150	0,818
51,532	0,82021	57,214	0,819
51,709	0,81997	57,352	0,819
52,667	0,81861	58,103	0,810
52,849	0,81832	58,248	0,806
53,098	0,81793	58,447	0,800
53,461	0,81749	58,729	0,799
54,745	0,81570	59,740	0,784
55,560	0,81460	60,382	0,773
55,649	0,81446	60,454	0,770
55,856	0,81425	60,613	0,772
56,317	0,81364	60,975	0,767
57,111	0,81261	61,602	0,755
57,824	0,81160	62,169	0,739
59,798	0,80930	63,717	0,723
61,717	0,80703	65,229	0,698
62,287	0,80633	65,681	0,688

Obwohl, wie bereits gezeigt wurde, $\Delta\bar{V}^E$ nur auf drei Dezimalen genau angegeben werden kann, lässt sich die ΔV^{-E} - x - Kurve viel sicherer darstellen als die $\bar{V}$ -x-Kurve (Abb. 6).

Durch die Vergrösserung der Koordinatenskala (Abb. 7) werden die in den verschiedenen Messreihen gewonnenen $\Delta\bar{V}^E$ Werte in Abhängigkeit von der Konzentration im Bereich $0{,}04 < x_{t\text{-But.}} < 0{,}16$ besser ersichtlich.

7. Auswertung der Messungen

a) Partielle molare Volumina der Komponenten nach Ausgleichsrechnung

Nach dem Verfahren von Roozeboom lassen sich die partiellen Molvolumina einer binären Mischung graphisch als Ordinatenabschnitte der Tangenten an die $\bar{V}$ - x - Kurve ermitteln. Die diesem Verfahren zugrunde liegende Gleichung lautet: (Vgl. Kortüm (29)):

$$\bar{V} = V_1 + \frac{\delta\bar{V}}{\delta x_2} x_2 = V_2 - \left(\frac{\delta\bar{V}}{\delta x_2}\right) (1-x_2)$$

Die so für einen Kurvenpunkt erhaltenen partiellen Grössen hängen jedoch sehr von der Stellung der Tangente (die etwas willkürlich ist) ab.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung von V_1 und V_2 erkennt man nach Umformung obiger Gleichung:

$$V_1 = V_2 - \frac{\delta\bar{V}}{\delta x_2} \cong V_2 - \frac{\Delta\bar{V}}{\Delta x_2}$$

Die Differenz der partiellen Molvolumina lässt sich daher aus der Neigung der zweier Kurvenpunkte verbindenen Sekante ermitteln.

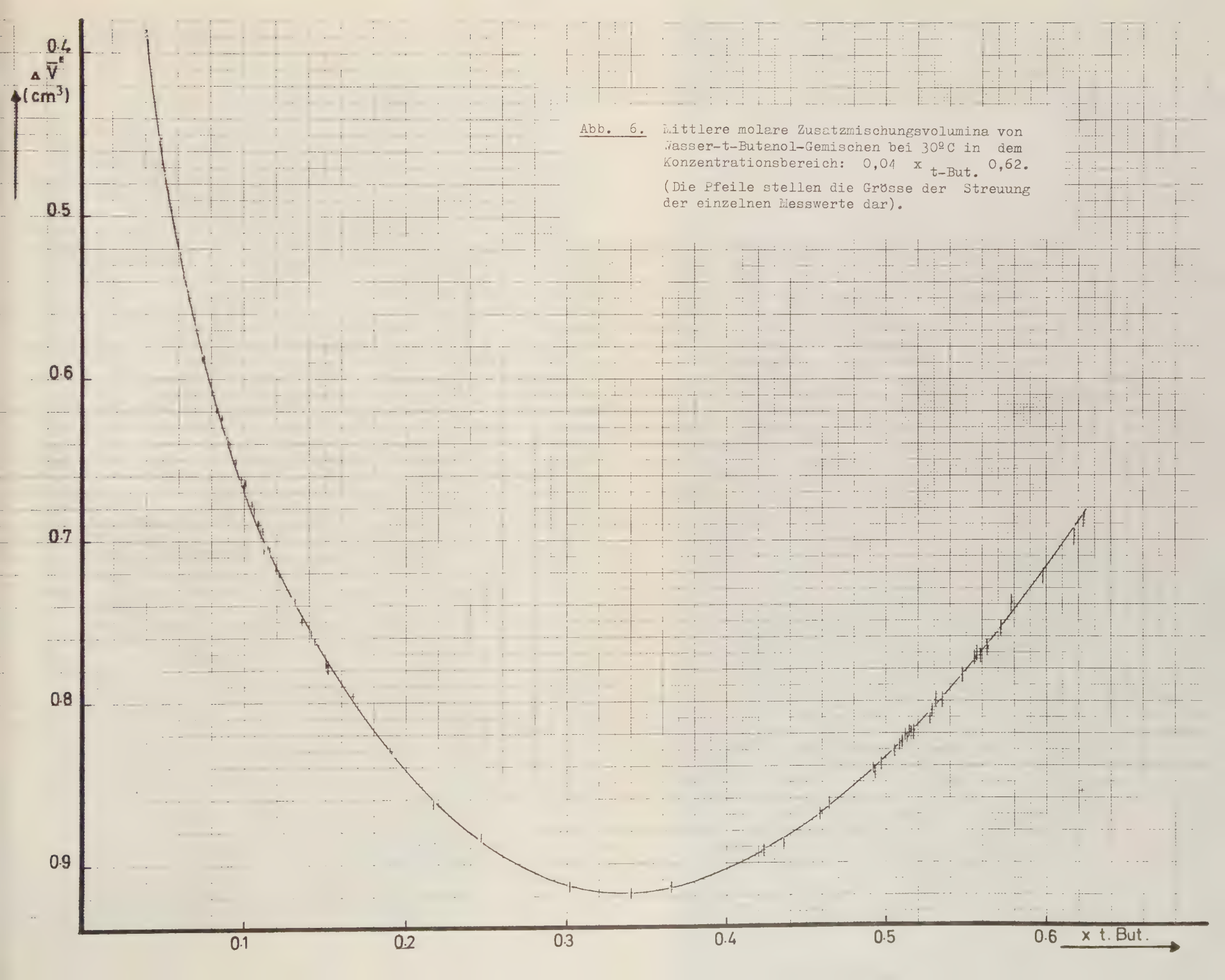


Abb. 6. Mittlere molare Zusatzmischungsvolumina von Wasser-t-Butanol-Gemischen bei 30°C in dem Konzentrationsbereich: 0,04 $x_{t\text{-But.}}$ 0,62.
(Die Pfeile stellen die Grösse der Streuung der einzelnen Messwerte dar).

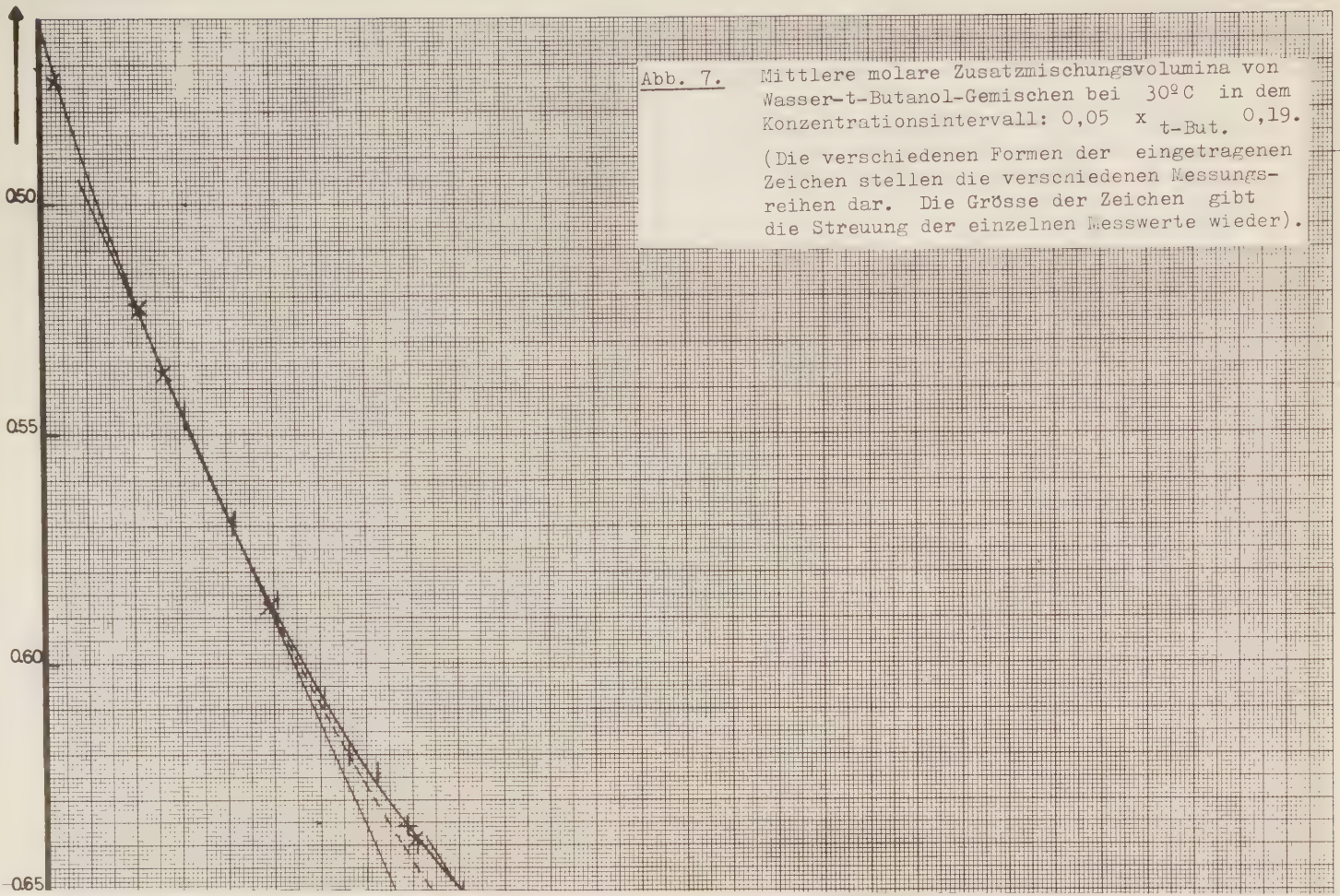
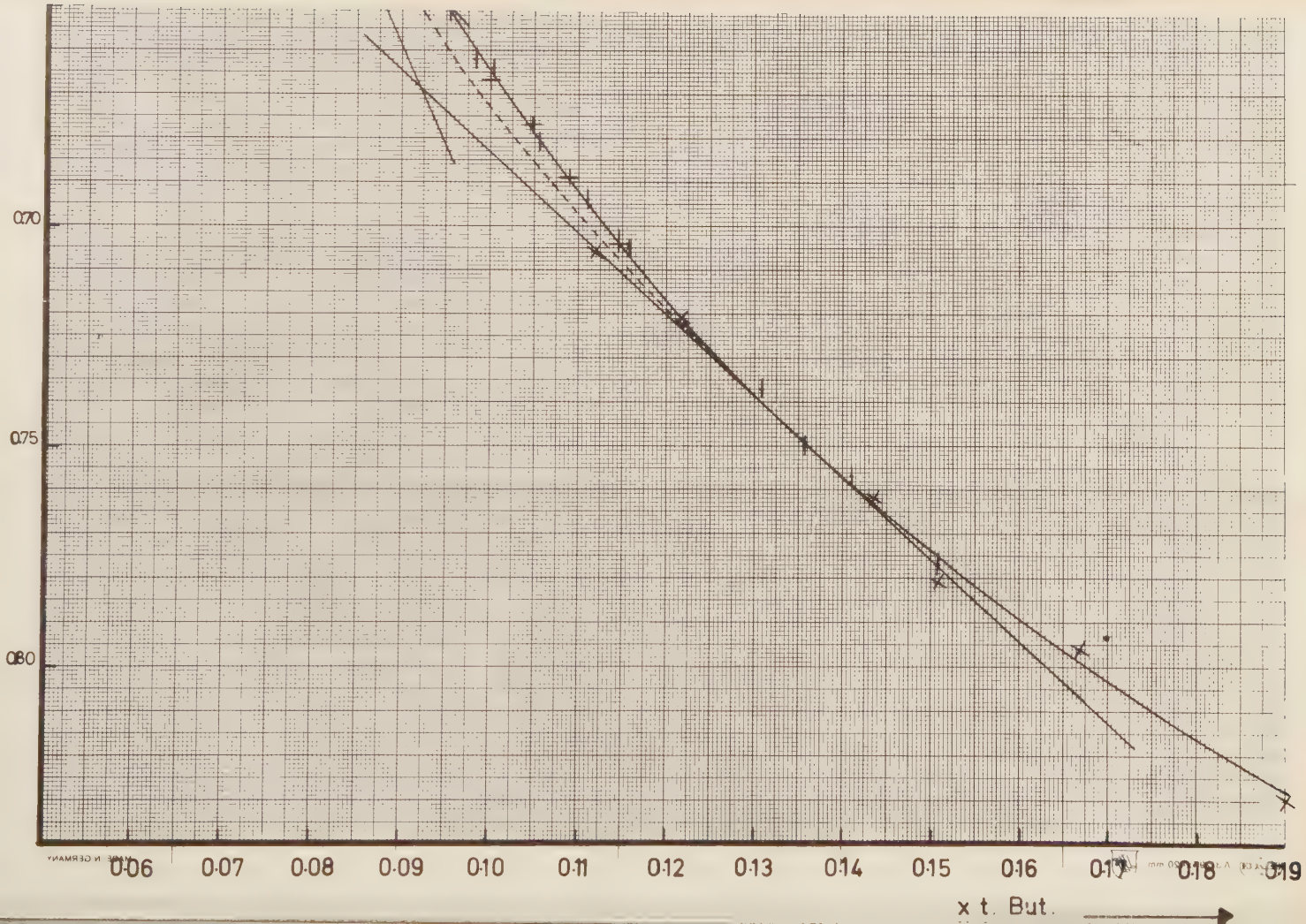


Abb. 7. Mittlere molare Zusatzmischungsvolumina von Wasser-t-Butanol-Gemischen bei 30°C in dem Konzentrationsintervall: 0,05 $x_{t\text{-But.}}$ 0,19.

(Die verschiedenen Formen der eingetragenen Zeichen stellen die verschiedenen Messungsreihen dar. Die Grösse der Zeichen gibt die Streuung der einzelnen Messwerte wieder).


0·70
0·75
0·80
0·06
0·07
0·08
0·09
0·10
0·11
0·12
0·13
0·14
0·15
0·16
0·17
0·18
0·19
x t. But.

Die Berechnung von $\Delta\bar{V}$ aus der gemessenen Dichte ist aber mit einem grossen relativen Fehler

$$\frac{d\,(\Delta\,\bar{V})}{\Delta\bar{V}} = \frac{\rho_1}{\rho_2 - \rho_1} \cdot \frac{d\rho_2}{\rho_2}$$

behaftet, da der Fortpflanzungsfaktor $\frac{\rho_1}{\rho_2 - \rho_1}$ sehr gross ist. (Unter der Annahme, dass $d\rho_1 = 0$).

Von diesen Überlegungen geht die von F. Franks (19) entwickelte Rechnungsmethode aus, um die partiellen Molvolumina von Äthanol und Wasser in Äthanol-Wasser-Gemischen zu ermitteln.

Durch graphische Extrapolation der Dichtewerte (Osborne (30)) berechnete er die mittleren Molvolumina der Mischungen bei gleichen Konzentrationsabständen ($\Delta x = 5.10^{-3}$). Aus der mittleren Neigung einer drei aufeinanderfolgenden Punkten verbindenden Gerade, die durch endliche Differential-Näherungsverfahren ermittelt wurde, berechnete F. Franks die partiellen Molvolumina der Komponenten.

Da einerseits die genaue Funktion für die Dichtewerte-Kurve für dieses Mischungssystem unbekannt ist, ist die graphische Extrapolation etwas willkürlich. Andererseits kann über Änderungen, die in sehr kleinen Konzentrationsbereichen auftreten, nichts gesagt werden, da die Konzentrationsabstände, mit denen die Werte in die Rechnung eingehen, zu gross sind.

Daher war es notwendig, eine neue Rechenmethode zu entwickeln, die unmittelbar die bei sehr kleinen Konzentrationsabständen gewonnenen Messwerte benutzt. Dafür wird im folgenden eine Ausgleichrechnungsmethode beschrieben, die vernünftige Ergebnisse geliefert hat.

Die Rechnung wurde mit einer IBM Rechenanlage (Fortran-Programm) durchgeführt. Es wurden dazu die mittleren Molvolumina der Wasser-t-Butanol-Gemische (Tab. 4) benutzt. Aus einer Reihe von 7 aufeinanderfolgenden Punkten berechnete man die Ausgleichsparabel von der allgemeinen Form:

$$\bar{V} = a + bx + cx^2$$

wobei die unabhängige Variable x den Molenbruch darstellt. Mit den so ermittelten Koeffizienten a, b und c, die die entsprechende Parabel mit dem kleinsten quadratischen Fehler beschreiben, wurde die Neigung für den mittleren Punkt (vier) berechnet:

$$\frac{d\bar{V}}{dx} = b + 2cx$$

Die Ordinatenwerte bei $x_{t\text{-But.}} = 0$ und $x_{t\text{-But.}} = 1$ dieser Tangente an den mittleren Punkt sind die partiellen Molvolumina von Wasser und t-Butanol beim Mischungsverhältnis, das durch diesen Punkt gegeben ist.

$$V\,H_2O = -(b + 2cx) \cdot x + \bar{V}$$

$$V_{t\text{-But.}} = (b + 2cx) + V_{H_2O}$$

Für die folgenden Schritte wurde immer der nächste Punkt hinzugenommen und der erste weggelassen, mit dem neuen Satz von 7 Punkten eine neue Parabel berechnet usw. bis zum letzten Messpunkt.

Die so gefundenen Werte von partiellen Molvolumina von Wasser und t-Butanol in Wasser-t-Butanol-Gemischen bei 30 °C sind in Tab. 5 wiedergegeben und die graphische Darstellung in den Abb. gn. 8,9 und 10.

Tabelle 5. Partielle Molvolumina von Wasser und t-Butanol bei 30 °C in Wasser-t-Butanol-Gemischen.

$x_{t\text{-Butanol}}$ %	V_{H_2O} (cm^3)	$V_{t\text{-But.}}$ (cm^3)
4,1027	18,053	87,091
4,9182	17,998	88,261
5,1693	17,970	88,692
6,0631	17,887	90,175
6,3253	17,877	90,314
6,5541	17,852	90,719
7,0674	17,824	91,094
7,4409	17,797	91,388
7,5497	17,797	91,472
8,0484	17,762	91,835
8,3127	17,757	91,906
8,6263	17,752	91,989
8,9216	17,720	92,296
9,0180	17,729	92,189
9,0689	16,723	102,29*
9,5337	22,347	48,410
9,8235	18,301	86,966
10,008	15,460	102,62*
10,027	19,049	80,405
10,487	14,648	118,55*
10,566	12,816	133,82*
10,898	17,726	92,281
11,113	17,673	92,724
11,195	17,685	92,538
11,454	17,672	92,712

$x_{t\text{-But}}$ (%)	V_{H_2O} (cm^3)	$V_{t\text{-But}}$ (cm^3)
11,571	17,646	92,929
11,934	17,592	93,281
12,173	17,643	92,931
13,081	17,613	93,160
13,553	17,603	93,196
14,089	17,623	93,092
14,356	17,622	93,100
15,060	17,554	93,482
15,079	17,555	93,453
15,100	17,533	93,600
16,696	17,513	93,728
19,013	17,491	93,803
19,052	17,496	93,777
21,652	17,456	93,921
24,636	17,393	94,154
28,208	17,308	94,379
30,161	17,263	94,491
34,057	17,178	94,678
36,495	17,114	94,799
42,344	16,966	95,027
43,608	16,932	95,064
45,839	16,889	95,124
46,495	16,875	95,144
49,217	16,841	95,182
49,230	16,793	95,223
49,622	16,776	95,245

$x_{t\text{-But}}$ (%)	V_{H_2O} (cm^3)	$V_{t\text{-But}}$ (cm^3)
50,450	16,707	95,313
50,824	16,793	95,231
50,981	16,700	95,320
51,216	16,725	95,298
51,375	16,834	95,189
51,448	16,787	95,241
51,532	16,934	95,099
51,709	17,014	95,023
52,667	16,672	95,338
52,849	16,695	95,321
53,098	16,674	95,346
53,461	16,637	95,371
54,745	16,663	95,349
55,560	16,730	95,298
55,649	16,676	95,344
55,856	16,664	95,347
56,317	16,578	95,412
57,111	16,614	95,387
57,824	16,599	95,407

Abb. 8, 9, 10 siehe nach Seite 28

b) Möglichkeit vorhandener Anomalien

Der Verlauf der partiellen Molvolumina von Wasser (Abb. 8) in Wasser-t-Butanol-Gemischen zeigt bei den Konzentrationen x-t-Butanol = 0,1 und x-t-Butanol = 0,5 eine anomale Änderung. Sie ist am grössten bei x-t-Butanol = 0,1.

Obwohl die maximale Abweichung in der Nähe der Tertiär-Butanol-Molenbruch-Konzentration von 0,1 und 0,5 liegt, gewinnt die Kurve ihren "normalen" Verlauf erst nach einem ziemlich grossen Konzentrationsintervall ($\Delta x \cong 0{,}03$) wieder, und zwar mit einem anderen partiellen Molvolumen als vor der Anomalie: bei $x_{t\text{-But}} = 0{,}1$ von 17,8 cm^3 bis 17,6 cm^3 und bei $x_{t\text{-But.}} = 0{,}5$ von 16,8 cm^3 bis 16,6 cm^3.

Solch ein "anomales" Verhalten der Volumina ist unmittelbar in den Zusatzmischungsvolumina der Wasser-t-Butanol-Gemische (Abb. 6) erkennbar, insbesondere bei $x_{t\text{-But}} \cong 0{,}1$.

Bei genauer Untersuchung dieses Bereiches (durch Vergrösserung in Abb. 7) zeigt sich, dass die Abweichungen bei $x_{t\text{-But}} = 0{,}085$ beginnen und bis zu $x_{t\text{-But}} = 0{,}11$ reichen.

In diesem Bereich sind die Abweichungen der gemessenen Kurve von der "Normal"-Kurve bis um den Faktor 5 grösser als die berechnete Fehlergrenze.

Im Konzentrationsbereich 0,16 bis 0,40 (x,t-Butanol) erlaubt der grosse Abstand der Messpunkte keine endgültige Aussage über den Verlauf der Kurve.

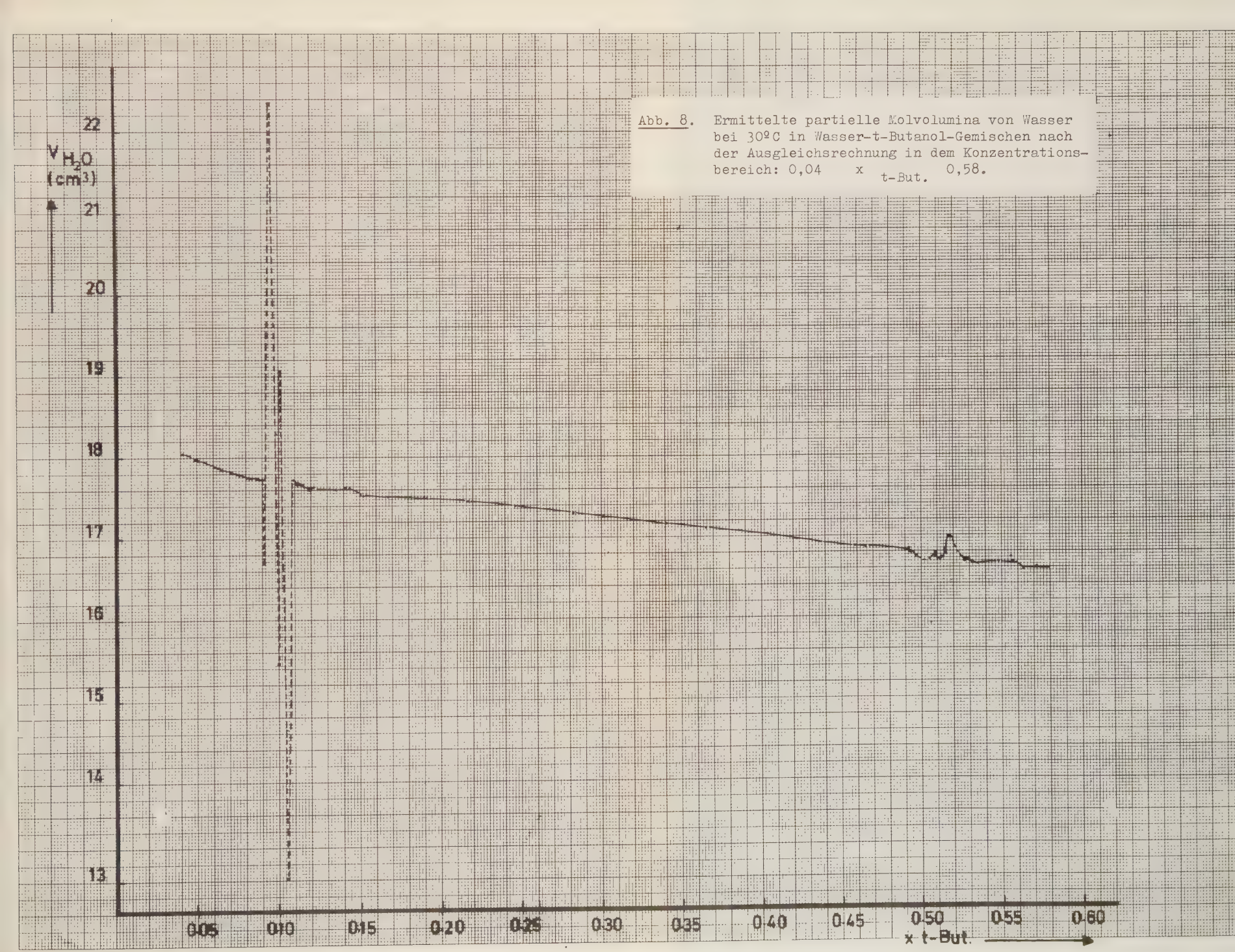


Abb. 8. Ermittelte partielle Molvolumina von Wasser bei 30°C in Wasser-t-Butanol-Gemischen nach der Ausgleichsrechnung in dem Konzentrationsbereich: 0,04 $x_{t\text{-But.}}$ 0,58.

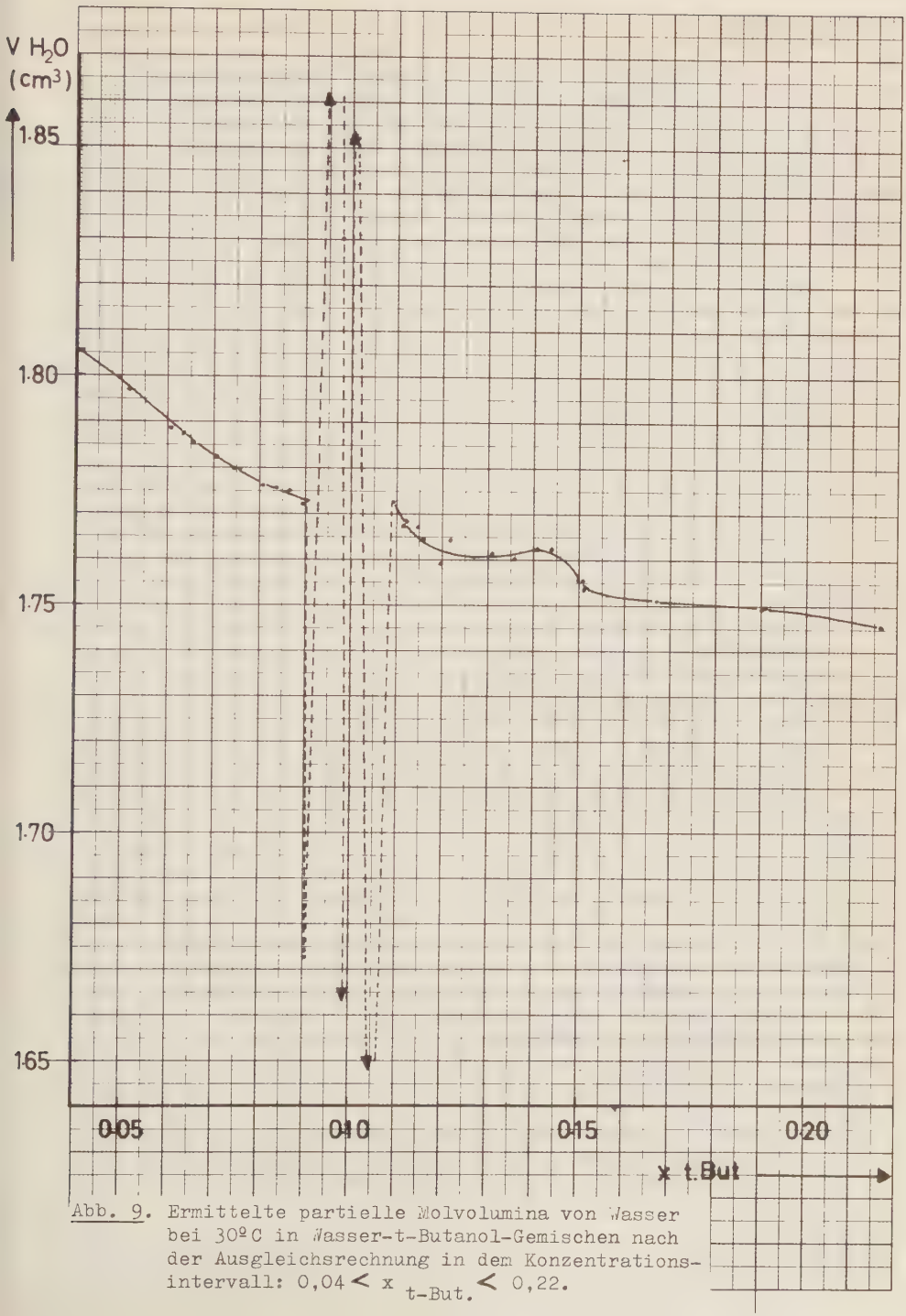


Abb. 9. Ermittelte partielle Molvolumina von Wasser bei 30°C in Wasser-t-Butanol-Gemischen nach der Ausgleichsrechnung in dem Konzentrationsintervall: $0{,}04 < x_{\text{t-But.}} < 0{,}22$.

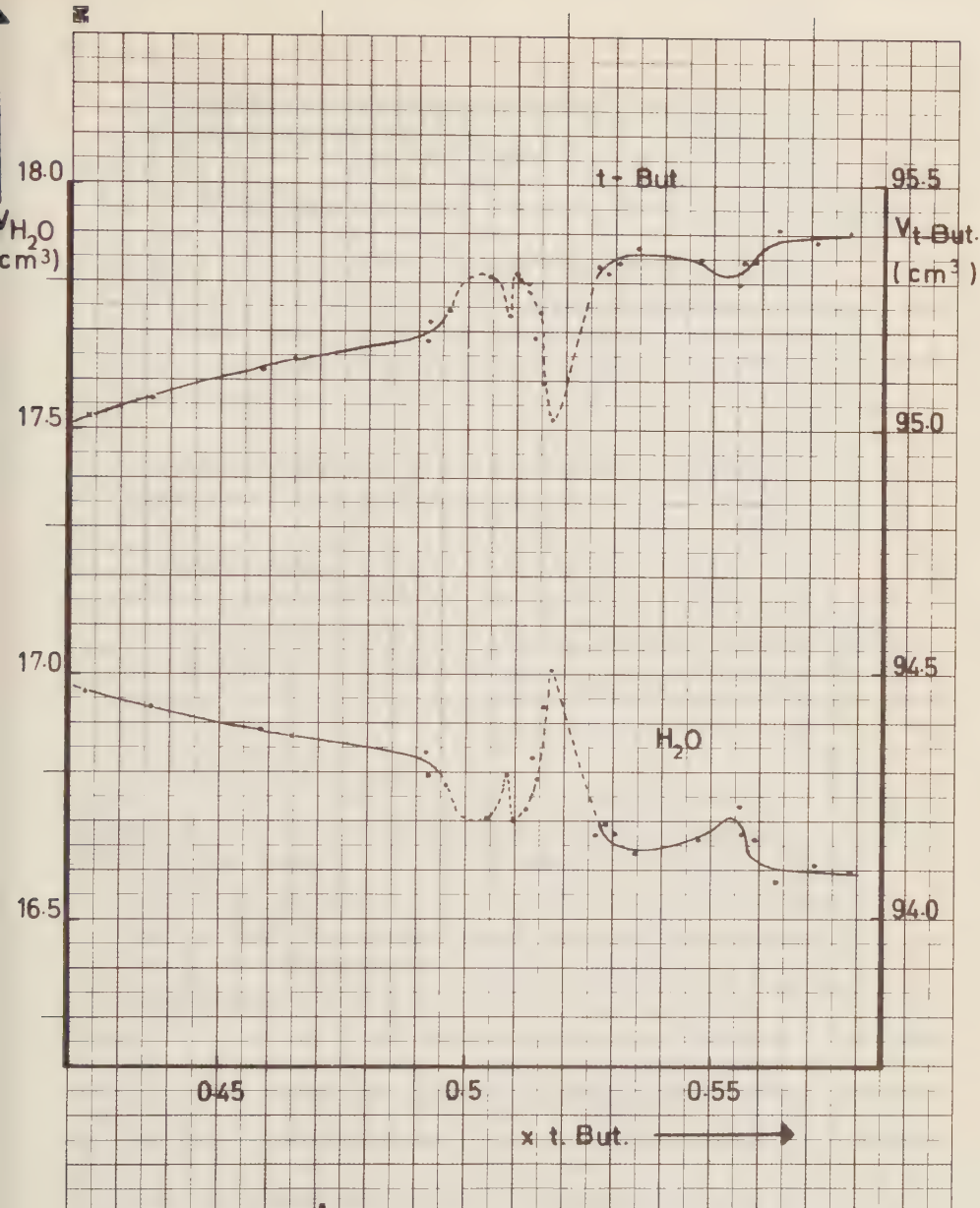


Abb. 10. Ermittelte partielle Molvolumina von Wasser und t-Butanol bei 30°C in Wasser-t-Butanol-Gemischen nach der Ausgleichsrechnung in dem Konzentrationsintervall: $0{,}42 < x_{\text{t-But.}} < 0{,}58$.

III. Viskosität von Wasser-t-Butanol-Gemischen bei 35, 40 und 45 °C.

1. Messeinrichtung

Die Viskosität wurde mit einem Ubelhode Viskosimeter mit hängendem Kugelniveau und einer Eichkonstanz von 0,004996 (Schott & Gen. Mainz) gemessen. Dieses Gerät weist bei einer Temperaturkonstanz von ± 0,01 °C eine Genauigkeit von ± 0,1 % auf.

Das Viskosimeter war bei den Messungen bis über das Kugelniveau von thermostatisiertem Wasser umgeben.

2. Chemikalien

Die verwendeten Substanzen (Wasser und t-Butanol) besassen denselben Reinheitsgrad wie bei den Dichtemessungen (S.10).

3. Messverfahren

Wie bei der Dichtebestimmung wurden die Mischungen durch Einwägung hergestellt. Durch aufeinanderfolgende Messungen der Durchflusszeit in der Kapillare wurde festgestellt, dass etwa 30 min. nach der Füllung des Viskosimeters die Durchflusszeit konstant blieb. Sie wurde mit einer Stoppuhr gemessen (0,01 Sek.).

Die für eine Temperatur in Sekunden angegebene Durchflusszeit ist der Mittelwert von mindestens drei Messungen mit derselben Probe.

Wenn Mischungen von derselben Konzentration aber bei verschiedenen Temperaturen zu messen waren, wurde dieselbe Probe benutzt.

4. Messgenauigkeit

Die kinematische Viskosität ν wird aus der Durchflusszeit t folgendermassen berechnet:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = K(t - \frac{a}{t}) \qquad (cSt)$$

wobei K die oben angegebene Eichkonstante und a die kinematische Korrektur bedeuten.

a) Kinematische Korrektur

Die kinematische Korrektur a ergibt sich aus den Dimensionen des Viskosimeters zu:

$$a = \frac{m \cdot v}{8 \cdot \pi \cdot \rho \cdot K}$$

Um ihre Grösse abschätzen zu können, werden die Werte für das Volumen v und der Länge l der Kapillare benötigt. Folgende Werte wurden angenommen: $v = 6\ cm^3$ und $l = 10$ cm. (Die mit ihnen berechnete Eichkonstante stimmt genau mit der angegebenen überein). Die Konstante m besitzt Werte zwischen 1 und 1,7. Wenn sie zu 1,2 angenommen wird, dann erhält man schliesslich für die kinematische Korrektur einen Wert von $a = 5{,}7$.

In dem hier gemessenen Konzentrationsbereich von $450\ sec. < t < 770\ sec.$ verursacht die unter Berücksichtigung der dafür notwendigen Näherungen ermittelte Hagenbach-Couettesche Korrektur a Fehler, die in der Grössenordnung von 10^{-3} % liegen.

b) Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur

Es wurde der Temperaturbereich untersucht, in dem eine Änderung der Temperatur innerhalb der Thermostatenkonstanz von ± 0,01 °C eine möglichst kleine Änderung in der Viskosität hervorruft. Da jedoch für den gesamten Konzentrationsbereich des Systems Wasser-t-Butanol die Temperaturabhängigkeit der Viskosität nicht bekannt ist, wurde diese aus den Viskositätswerten der reinen Komponenten bei verschiedenen Temperaturen abgeschätzt.

In der Literatur findet man zahlreiche Messungen der Viskosität des Wassers bei verschiedenen Temperaturen (31). Für das t-Butanol dagegen fehlen sie, so dass es notwendig war, Bestimmungen der absoluten Viskosität des Butanols, insbesondere bei höheren Temperaturen, durchzuführen. Die dafür benutzten Dichtewerte wurden durch graphische Extrapolation aus den Messungen von Paterno (32) gewonnen. Die gemessenen Werte der Viskosität des t-Butanols bei verschiedenen Temperaturen sind in Tab. 6 wiedergegeben.

Tabelle 6. Absolute Viskosität von t-Butanol bei verschiedenen Temperaturen

T °C	ρ(gr/cm^3)	Z(sek)	η(cP)
35	0,769	690,05	2,652
40	0,763	551,05	$2,101_5$
45	0,757	450,96	1,706
49	0,753	388,81	1,463
70	0,726	212,59	$0,771_5$

Wie man aus Abb. 11 erkennt, ändert sich zwischen 25 und 70 °C die Viskosität des t-Butanols stärker als die des Wassers. Zur Fehlerabschätzung dienen daher die Werte des t-Butanols. Dessen Viskosität ändert sich zwischen 35 und 45 °C um 0,08 cP je Grad. Dies entspricht einer Abweichung von ± 0,0008 cP für eine Temperaturkonstanz von ± 0,01 °C und einem relativen Fehler von ± 0,04 %, da die Viskositätswerte in der Grössenordnung von 2 cP liegen.

Bei höheren Temperaturen als 45 °C ist die Viskositätsänderung pro Grad kleiner, bei Temperaturen unter 35 °C dagegen grösser als 0,08 cP. Daraus folgt, dass der relative Fehler der Viskosität durch Schwankungen der Temperatur bei Messungen oberhalb 35 °C sicher kleiner als 0,1 % ist.

5. Messergebnisse

Die Viskositätsmessungen wurden im Molenbruchbereich $x_{t\text{-But.}} = 0{,}38$ bis $x_{t\text{-But.}} = 0{,}84$ durchgeführt.

Da die Viskositätswerte bei Temperaturen unterhalb 35 °C nicht mit Sicherheit die gewünschte Genauigkeit aufweisen, konnten sie nicht bei derselben Temperatur (30 °C) wie die Dichtebestimmungen gemessen werden.

Die Durchflusszeiten mit ihrem mittleren Ablesefehler sind für die verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen in den Tabellen 7, 8 und 9 angegeben. Ebenso enthalten diese Tabellen die aus den Durchflusszeiten berechneten kinematischen Viskositäten, deren Konzentration- und Temperaturabhängigkeit Abb. 12 veranschaulicht.

Abb. 11. Absolute Viskosität von Wasser (1) und von t-Butanol (2) bei verschiedenen Temperaturen von 25ºC bis zu 70ºC nach eigenen Messungen (×–×–×–×) und nach früheren Messungen (o–o–o). (Bur. Stand. 1934).

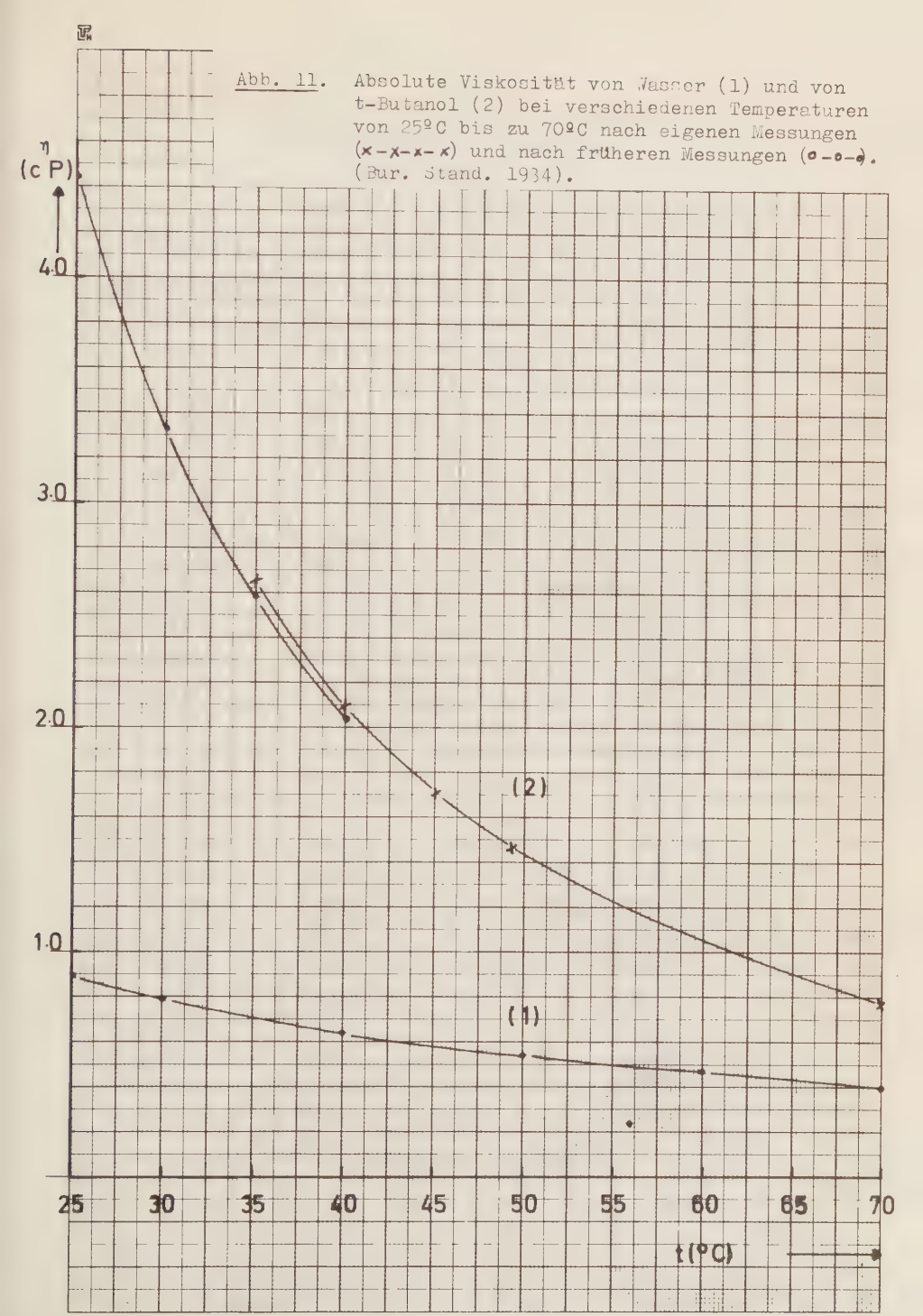


Tabelle 7. Kinematische Viskosität von Wasser-t-Butanol-Gemischen bei 35 °C.

Mol(%) t-But	Z(sec) ± ε		ν (cSt)
84,151	690,2	0,48	3,448
78,751	697,8	0,65	3,486
72,240	713,5	0,16	3,565
72,005	714,4	0,51	3,569
71,636	715,1	0,66	3,573
64,141	733,0	0,69	3,662
58,668	749,2	0,44	3,743
53,824	760,5	0,10	3,799
53,398	760,6	0,54	3,800
53,111	760,2	0,55	3,798
51,470	763,8	0,55	3,816
51,011	765,2	0,61	3,823
50,268	768,1	1,15	3,837
49,787	767,9	0,13	3,836
49,590	767,8	0,54	3,836
48,587	769,0	0,20	3,842
48,438	769,1	0,53	3,842
48,324	768,8	0,66	3,841
48,118	769,8	0,51	3,846
48,086	769,5	0,49	3,844
47,856	770,3	0,51	3,848
47,198	773,9	0,72	3,866
46,253	774,3	1,17	3,868
44,813	774,6	0,39	3,870
42,005	775,2	0,25	3,873
40,139	775,3	0,57	3,873
38,170	774,0	0,50	3,867

Tabelle 8. Kinematische Viskosität von Wasser-t-Butanol-Gemischen bei 40 °C.

Mol(%) t-But	Z(sec)	± ε	ν (cSt)
84,151	564,8	0,75	2,822
78,751	573,4	0,70	2,865
72,240	586,0	0,50	2,928
72,005	587,1	0,28	2,933
71,636	588,4	0,90	2,940
64,141	604,2	0,65	3,019
58,668	618,2	0,65	3,089
53,824	627,3	0,60	3,134
53,398	627,4	0,55	3,134
53,111	629,2	0,23	3,143
52,340	630,1	0,16	3,148
51,011	632,1	0,62	3,158
50,386	634,1	0,83	3,168
49,787	634,5	0,23	3,170
48,587	635,6	0,28	3,175
48,438	635,5	0,29	3,175
48,086	636,9	0,37	3,182
47,856	637,5	0,45	3,185
47,198	637,9	0,12	3,187
44,813	640,1	0,17	3,198
42,005	640,5	0,24	3,200
40,139	642,0	0,32	3,207
38,170	641,8	1,00	3,206

Tabelle 9. Kinematische Viskosität von Wasser-t-Butanol-Gemischen bei 45 °C.

Mol (%) t-But	Z (sec) ± ε		ν (cSt)
78,751	459,5	0,17	2,396
72,240	490,0	0,20	2,448
72,005	490,9	0,25	2,453
71,636	492,9	0,60	2,463
58,668	517,5	0,42	2,585
54,253	525,1	0,50	2,623
53,111	526,2	0,57	2,629
51,470	529,0	0,13	2,643
51,011	530,7	0,65	2,651
49,787	531,4	0,40	2,655
49,590	531,2	0,15	2,654
48,438	533,1	0,49	2,663
48,086	534,1	0,44	2,668
47,856	533,9	0,45	2,667
47,198	534,3	0,21	2,669
46,253	534,6	0,25	2,671
44,813	535,9	0,37	2,677
42,005	538,9	0,18	2,692
40,139	538,1	0,15	2,688
38,170	540,4	0,68	2,700

Abb.12 siehe nach Seite 36.

6. Möglichkeit vorhandener Anomalie

Der Verlauf der kinematischen Viskosität als Funktion der Konzentration (Abb. 12) weist beim Molenbruch $x_{t\text{-But.}} \cong 0{,}5$ eine Änderung der Krümmung auf. Diese Änderung nimmt mit steigender Temperatur ab. Bei 35 °C beträgt die Abweichung von einem "normalen" Verlauf der Kurve bis minus 0,4 %, während bei 45 °C die gemessene Kurve keine Anomalie mehr erkennen lässt.

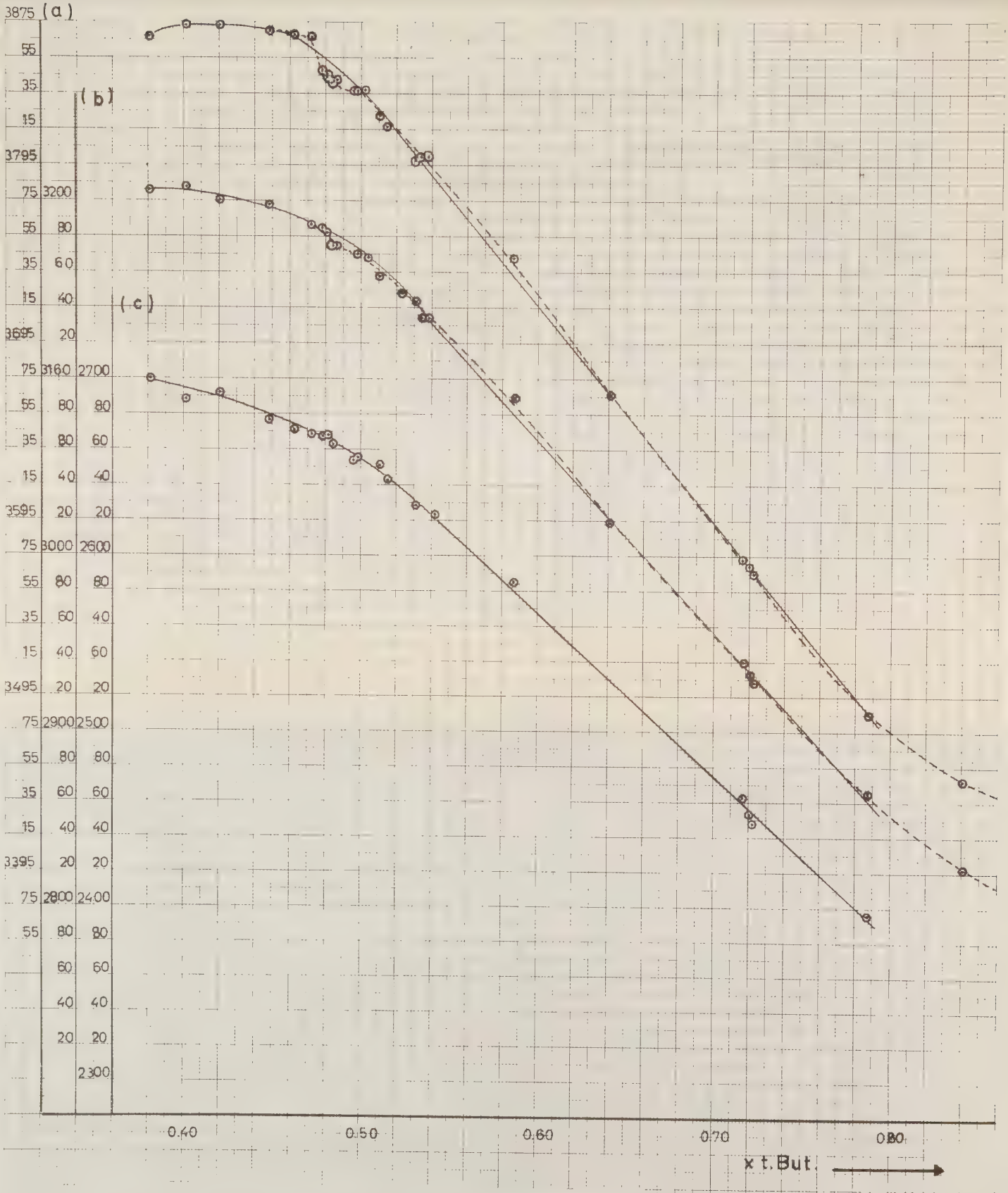


Abb. 12. Gemessene kinematische Viskosität von Wasser-t-Butanol-Gemischen in dem Konzentrations-intervall: 0.38 $x_{t\text{-But.}}$ 0.84 bei 35ºC (a), 40ºC (b) und 45ºC (c). (Die Kreise stellen die Grösse der Streuung der einzelnen Messwerte dar)

IV. Diskussion

Die von Osborne für Wasser-Äthanol-Gemische in kleinen Konzentrationsabständen (acht Messpunkte im Bereich $0,0 < x_{Äth.} < 0,1$) gemessenen Dichtewerte erlaubten es F. Franks die partielle Molvolumina der Komponenten dieses Systems mit Hilfe einer neuen Rechenmethode zu bestimmen. Die so ermittelte Konzentrationsabhängigkeit des partiellen Molvolumens von Äthanol zeigt bei etwa $x_{Äth.} = 0,06$ einen anomalen Verlauf.

Die zu grossen Konzentrationsabstände, mit denen frühere Dichtemessungen von Wasser-t-Butanol-Gemischen durchgeführt wurden (Tommila (33), $\Delta x > 0,018$ ab $x_{t\text{-But.}} = 0,05$; Koichira (34) zehn Messpunkte im Bereich $0,0 < x_{t\text{-But.}} < 0,2$), lassen keine sichere Aussage über das eventuelle Vorhandensein von Anomalien der Volumen-Konzentration-Abhängigkeit für dieses System zu.

Daher wurden in der vorliegenden Arbeit aus Dichtemessungen bei sehr kleinen Konzentrationsabständen die partiellen Molvolumina durch Ausgleichsrechnung ermittelt. Auch hier tritt eine anomale Änderung der partiellen Molvolumina der Komponenten auf (bei etwa $x_{t\text{-But.}} = 0,1$ und $x_{t\text{-But.}} = 0,5$). Dass die Anomalien bei Wasser-t-Butanol-Gemischen bei anderen Konzentrationen erscheinen als bei Wasser-Äthanol-Gemischen, lässt sich vermutlich durch die verschiedenen sterischen Effekte der beiden Alkohole in der wässrigen Mischung erklären.

Die beobachteten Anomalien der Volumina liegen bei einfachen Molverhältnissen von t-Butanol zu Wasser: 1: 10 bzw. 1:1. Ebenso liegt die Anomalie der kinematischen Viskosität beim Molverhältnis 1:1.

Man kann versuchen, diese beobachten Anomalien im Sinne der eingangs aufgestellten Hypothesen über die Struktur von Wasser-Alkohol-Gemischen durch Gleichgewichte zwischen mehr oder weniger geordneten Mischphasen zu deuten, die temperaturabhängig sind und bei bestimmten Molenbrüchen sich in dem anomalen Verlauf der partiellen molaren Grössen oder anderer physikalischer Eigenschaften der Mischungen bemerkbar machen können. Ob dies der Fall ist, hängt ausser von der Genauigkeit der Messmethoden noch davon ab, ob die betr. Grösse gegenüber solchen eventuellen Gleichgewichte genügend empfindlich ist. So konnte z.B. nach anderen im Institut ausgeführten Messungen der Dielektrizitätskonstante ε am gleichen System eine Anomalie in der $\varepsilon - x$ - Kurve bei 50 Mol % mit Sicherheit nachgewiesen werden, bei 10 Mol % dagegen nicht. Es bedarf deshalb sicher noch zahlreicher weiterer Praezisionsmessungen auf verschiedenen Gebieten um die Anomalien sicherzustellen.

Über die tatsächliche Struktur dieser "geordneten Mischphasen" kann bisher keine Aussage gemacht werden. Die Kenntnis der "Gashydrate" und das Vorhandensein solcher Strukturen in festen Gemischen von Wasser und organischen Substanzen (35) (36) legt jedoch die Vermutung nahe, dass auch in den flüssigen wässrigen Mischungssystemen ähnliche Strukturen auftreten können.

V. Literaturverzeichnis

(1) W. Luck, Fortsch. Chem.Forschg. 4, 653 (1965).

(2) J.L. Kavenau, Water and Solution-Water Interations Holden-Day Inc. 1964.

(3) F. Franks, Physico-chemical processes in mixed aqueous solvents, Heinemanns Ltd. London (1967).

(4) H.S. Frank und Wen-Yang-Wen, Disc. Farad. Soc. 24, 133 (1957).

(5) G. Namethy u. H. A. Scheraga, J.Chem.Phys. 36, 3382 (1962).

(6) O.J. Samoilov, Struktur wässeriger Elektrolytlösungen, Teubner (1961).

(7) L. Pauling, The nature of the Chemical Bond, New York 3. Aufl. 1960.

(8) M. Ageno, Proc. Nat. Acad. Sci. 57, 567 (1967).

(9) W. Drost-Hansen, Ind.Eng.Chem. 57, 18 (1965).

(10) M. Magat, J. de Physique 4, 179 (1935).

(11) M. Lavergne u. W. Drost-Hansen, Naturwiss. 43, 511 (1956).

(12) V.P. Frontas, Dokl.Akad.Mak. USSR 111, 1014 (1956).

(13) Moser, Ann.Physik 82, 993 (1927).

(14) Tilton u. Taylor, Nat'l Bur.Stand, Journal of Res. 18, 205 (1937).

(15) F. Franks und D.J.G. Ives, Quart.Rev. 20,1 (1966)

(16) A.B. Potts u. D.W. Davidson, J.Phys.Chem. 69, 996 (1965).

(17) D.N. Glew, Trans.Farad.Soc. 61, 30 (1965).

(18) R.K. Mc Mullan u. G.A. Jeffrey, J. Chem.Phys. 42, 2725 (1965).

(19) F. Franks u. H.H. Johnson, Trans.Farad.Soc. 58, 656 (1962).

(20) D. Edwards u. Mitarb., J. Chem Phys. 63, 239 (1966).

(21) M.J. Blandamer, Chem.Commun. 6, 273 (1967).

(22) J. Burgess, J.Chem.Soc. (A) 2728 (1968).

(23) H. Stabinger und Mitarbeiter , Monatshefte für Chemie 98, 436 (1967).

(24) W.A. Duncan und Sheridan, Trans.Far.Soc. 62, 1090 (1966).

(25) I.A. Mc. Lure und Swinton, Trans.Far.Soc. 61, 421 (1965). (Vgl. ferner die darin angegebene Literatur).

(26) Ch. D. Hodgman und Mitarbeiter, Hand-book of Chem. and Phys. 44. Aufl. (1963).

(27) W. Falgenträger, Feine Waagen, Wägungen und Gewichte. Berlin, 2. Aufl. (1932).

(28) A. von Lüpke, Angew. Chem. 68, 515 (1956).

(29) G. Kortüm, Einführung in die Chem.Therm., 5. Aufl. (1966).

(30) Osborne, Mc.Kelvy und Bearce, Bull.Nat.Bur.Stand 9, 327 (1913).

(31) Landolt-Börnstein, Band IV/ I, 6. Aufl. (1955).

(32) Paterno und Mieli, Gaz.Chim.Ital. 38,II, 137 (1908). (Nach J. Timmermann, Phys.Chem.Const. Vol. 4, 235 (1960).

(33) E. Tommila und Mitarbeiter, Ann.Acad.Sci.Fennicae 93, A.II, (1959).

(34) N. Koichiro und Mitarbeiter, J.Phys.Chem. 71, 814 (1967).

(35) J.H. van der Waals und Platteeuw, Adv. in Chemical Physcs Vol. II, 1-57 (1959).

(36) M. Davies und K. Williams, Trans.Far.Soc. 64, 529 (1968).

Lebenslauf

Am 26. Februar 1938 wurde ich, Néstor Flor, in Quito, Hauptstadt von Ekuador, als Sohn des Miguel Angel Flor C. und Edelmira García de Flor geboren.

Von 1945 bis 1951 besuchte ich die Volksschule "Pablo J. Gutiérrez" in Quito. Ab 1951 bis 1957 besuchte ich das Gymnasium "Mejía" in Quito, an dem ich im August 1957 die Schluss- (Reife-) prüfung ablegte.

Im Jahre 1957 nahm ich das Studium der Chemie an der Hochschule "Escuela Politécnica Nacional" in Quito auf, welches ich im Jahre 1964 nach der Abfassung einer Diplomarbeit ("Tesis de Grado") unter der Leitung von Herrn Dr. Hans Leutner mit dem Titel "Ingeniero Químico" abschloss.

Anschliessend war ich als Mitglied des Lehrkörpers an dieser Hochschule tätig. Nachdem ich von der "Escuela Politécnica Nacional" eine entsprechende Beurlaubung erhalten hatte, begann ich im Oktober 1966 meine Promotionsarbeit ("Untersuchungen zur Struktur von Wasser-Alkohol-Gemischen") an dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen unter Leitung von Herrn Professor Dr. G. Kortüm.

Im Jahre 1966 habe ich María del Amparo Caravia geheiratet. Meine Frau schloss ihr Studium der Germanistik an der Universität Madrid, Spanien, im Jahre 1964 mit der Lizentiatur ab.

Druckbüro Frau Elly HUTH, 74 Tübingen